

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PATRICK ACKERMANN

ATTACHÉ DE RECHERCHE AU C. N. R. S.

1^{re} THÈSE - Contribution à l'étude de l'influence du milieu sur les structures hyperfines de radicaux libres organiques en résonance paramagnétique électronique.

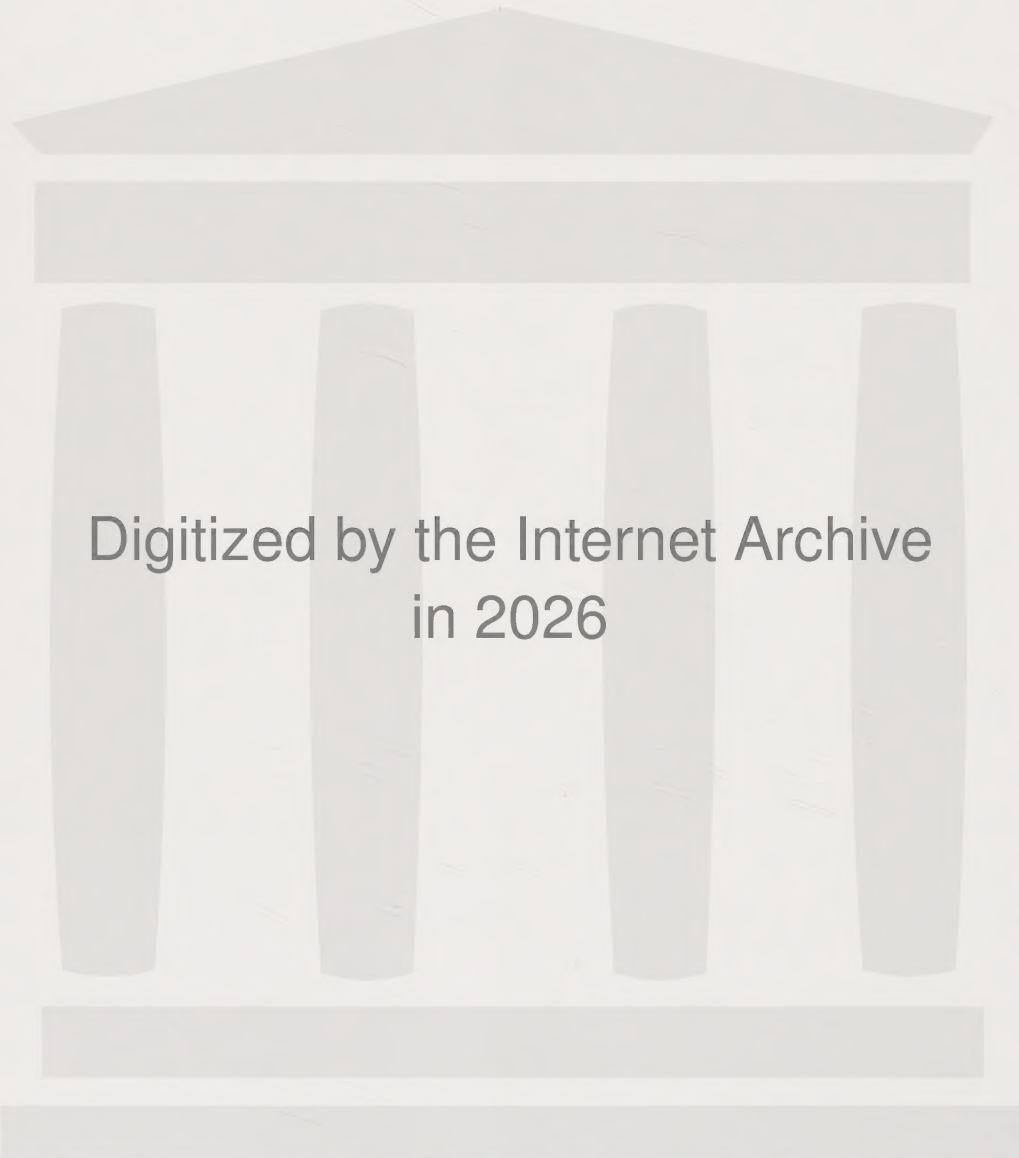
2^e THÈSE - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 3 mai 1968 devant la commission d'examen.

Président d'Honneur . M. GRIVET

Président : M. SAUREL

Examineurs { M^{lle} TCHOUBAR
M^{lle} BERTHET



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546608_0006

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PA R

PATRICK ACKERMANN

ATTACHÉ DE RECHERCHE AU C. N. R. S.

1^{re} THÈSE - Contribution à l'étude de l'influence du milieu sur les structures hyperfines de radicaux libres organiques en résonance paramagnétique électronique.

2^e THÈSE - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 3 mai 1968 devant la commission d'examen.

Président d'Honneur . M. GRIVET

Président : M. SAUREL

Examineurs { M^{lle} TCHOUBAR
M^{lle} BERTHET



UNIVERSITE DE CLERMONT

Faculté des Sciences

Doyen : M. SAUREL Jean
 1er Assesseur : M. KOLHMULLER Robert
 2ème Assesseur : M. RAOULT Gaston

PROFESSEURS

M. RAMBAUD René	Chimie	T
M. BLANC Eugène	Mécanique Rationnelle	T
M. ROQUES Maurice	Géologie	T
M. LAPADU-MARGUES Pierre	Minéralogie	T
M. LUTZ Hubert	Bibiologie Animale	T
M. RAOULT Gaston	Physique	T
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végatale	T
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie	TP
M. AVAN Louis	Physique Expérimentale	T
M. PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique	T
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques	T
Mlle BERTHET Ginette	Physique	TP
M. LOISEAU Jean	Botanique	T
M. COMBE René	Physique	TP
M. de PUYTORAC Pierre	Zoologie	T
Mme AVAN Madeleine	Physique	TP
Mlle DONDON Marie-Louise	Chimie-Physique	TP
M. DELOST Paul	Physiologie Animale	TP
M. SAUREL Jean	Physique	TP
M. VIALARD André	Chimie	TP
M. KOLHMULLER Robert	Chimie Minérale	T
M. GUILLAUME Marcel	Algèbre	T
M. COMBE Jean	Physique Générale	T
M. HENNEQUIN Paul-Louis	Mathématiques Appliquées	T
M. L'HERITIER Philippe	Génétique	T

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. BAILLAUD Lucien	Botanique
M. VESSIERE Roger	Chimie
M. BATHIER Marcel	Physique
Mlle DUCHER Suzanne	Chimie
M. FALCAS Maurice	Mathématiques
M. ROCHE Jean-Etienne	Physique
M. MARTINET Pierre	Chimie
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. CAPESTAN Michel	Chimie
M. LENOIR Marcel	Mathématiques
M. THOMAS Jean	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M. BERNARD Maurice	Physique
M. ISABELLE Didier	Physique
M. CAUBERT Paul	Chimie
M. SOULAGE René	Géophysique Générale
M. DUFFAURE Jean-Paul	Biologie Animale
M. COURDUROUX Jean-Claude	Zoologie
M. ARIBAUD François	Mathématiques
M. GRAIN Jean	Zoologie
M. JEAN Claude	Physiologie Animale

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques
M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques
Mme BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques
M. BOILLAT Guy	Mathématiques
M. LE THAN Phong	Mathématiques

ATTACHEE PRINCIPALE : Mme CHOPART Marie-Louise

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electronique et Résonance Magnétique de la Faculté des Sciences, sous la direction de Mademoiselle BERTHET, Professeur, et avec l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique.

Mademoiselle BERTHET m'a constamment guidé et encouragé au cours de ce travail et je la prie de trouver ici l'expression de ma très profonde gratitude.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Doyen SAUREL qui m'a accueilli dans les Laboratoires de la Faculté des Sciences et m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Monsieur le Professeur GRIVET a bien voulu, en dépit de ses nombreuses charges, examiner ce travail et accepter la présidence d'honneur du Jury ; je l'en remercie très respectueusement.

Mademoiselle TCHOUBAR, Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique m' a prodigué des conseils précieux au cours de l'interprétation des résultats expérimentaux et a bien voulu participer au jury ; je lui exprime ma profonde reconnaissance.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs les Professeurs KERGOMARD, VESSIERE et MARTINET pour le soutien qu'ils m'ont apporté dans le domaine de la chimie.

Je remercie les chercheurs du Laboratoire dont l'aide amicale ne m'a jamais fait défaut , et en particulier Monsieur ROBERT avec lequel j'ai travaillé en équipe et également Messieurs ALIZON, BATTUT, BLANC, DUPUIS, FAUCHER, IMBAUD ainsi que mes camarades des laboratoires de Chimie.

Messieurs BERNARD, GAUME et NARANJO et les techniciens de l'atelier ont largement contribué à la réalisation technique des appareillages, je les en remercie.

Je remercie également Madame COLLANGE qui s'est chargée de la dactylographie et de la réalisation matérielle de ce mémoire.

SOMMAIRE :

INTRODUCTION GENERALE

PREMIERE PARTIE :

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE EN MILIEU
LIQUIDE RADICALIQUE p. 1

DEUXIEME PARTIE :

LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- I - Principes de la détectionp. 12
- II - Le spectrographe de résonance paramagnétique
électronique haute résolutionp. 21
- III - Sensibilité et performancesp. 29

TROISIEME PARTIE :

INFLUENCE DU MILIEU SUR LES SPECTRES DE STRUCTURE.
HYPERFINE DE QUELQUES SEMIQUINONES

- I - Etude du mécanisme d'oxydoréduction des
quinones p. 39
- II - Etude des spectres anormaux obtenus lors de
l'oxydation en milieu basique de l'hydroquinone
en solution alcoolique p. 46
- III - Etude expérimentale de l'influence du milieu
sur la variation anormale des interactions hy-
perfines d'ions radicaliques p. 55
- IV - Discussions des résultats expérimentaux
taux p. 66

CONCLUSION GENERALE

INTRODUCTION :

Le phénomène de résonance paramagnétique électronique observé pour la première fois en 1945 par Zavoïsky sur des ions des éléments de transition, s'étend à toutes les espèces possédant un moment angulaire électronique résultant non nul et en particulier aux ions radicaliques.

Dans ce mémoire, nous nous sommes particulièrement attachés à l'étude des spectres de structure hyperfine de solutions liquides radicaliques. Notre objectif a été l'analyse de ces spectres dans des conditions de haute résolution.

Nous avons construit un spectrographe à résonance paramagnétique électronique fonctionnant dans la bande des trois centimètres spécialement conçu pour cette étude ; il doit posséder une excellente sensibilité afin de permettre des observations en milieu très dilué et avec une puissance hyperfréquence assez faible pour éviter toute saturation; nous avons, par ailleurs, cherché à améliorer au maximum le pouvoir de résolution afin de mieux séparer les raies composantes des spectres souvent fort complexes à interpréter.

L'évaluation des couplages hyperfins entre un électron non apparié et les noyaux de l'ion radicalique auquel il appartient est féconde car elle renseigne sur la délocalisation de l'électron. Elle nous a permis, d'autre part, dans le cas de certains radicaux semiquinones de mettre en évidence des variations importantes des interactions en fonction de la nature du milieu, variation d'un ordre de grandeur jusqu'ici jamais observé. Nous avons alors étudié l'effet de solvant et une interprétation du phénomène a pu être donnée.

PREMIERE PARTIE

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

EN MILIEU LIQUIDE RADICALIQUE

I - GENERALITES :

Nous étudierons dans ce mémoire des radicaux libres organiques. Ces substances sont caractérisées par l'existence d'électrons non appariés ; elles possèdent donc un moment électronique résultant non nul et sont de ce fait paramagnétiques.

En général dans les substances paramagnétiques, le mouvement de l'électron est une combinaison compliquée d'un mouvement de spin et d'un mouvement orbital : on définit un nombre quantique orbital total L et de spin total S et leur résultante J .

Dans le cas particulier des radicaux libres, la contribution orbitale est très faible ce qui est en bon accord avec une faible symétrie moléculaire et le facteur de décomposition spectroscopique g a une valeur très voisine de celle qui correspond au paramagnétisme de spin libre : $g \approx 2,0023$.

Le facteur correctif provient d'une correction relativiste.

Le couplage spin-orbite est très faible. Dans ces conditions le temps de relaxation spin réseau est généralement plus long dans les radicaux libres que dans la plupart des autres substances paramagnétiques.

A l'état solide, les radicaux libres organiques sont généralement caractérisés par une raie de résonance étroite, sa largeur est de beaucoup inférieure à celle calculée en ne tenant compte que des interactions dipolaires. Nous avons donc un rétrécissement d'échange important et il est d'ailleurs également possible que la délocalisation de l'électron ait une action directe sur le rétrécissement de la raie de résonance, en moyennant le champ local.

Dans une molécule, il y a d'autre part, des interactions entre le spin électronique S et les spins nucléaires I voisins, ce sont les interactions hyperfines auxquelles nous nous sommes particulièrement intéressés.

.../...

Pour les observer dans de bonnes conditions, il faut éliminer le phénomène d'échange ; d'autre part, les interactions dipolaires entre électrons ne doivent pas trop élargir les raies de résonance. C'est pourquoi, nous avons travaillé en milieu liquide radicalique très dilué.

2°/ Structure hyperfine :

L'interaction entre les électrons non appariés et les noyaux de la même molécule résulte de deux processus différents.

a) l'interaction dipolaire :

C'est l'interaction classique entre deux dipôles μ_S et μ_N séparés par la distance r ; elle est anisotrope car elle dépend de l'angle que fait le rayon vecteur $\vec{r}$ avec le champ magnétique.

Elle n'intervient plus lorsque les mouvements moléculaires ont une fréquence plus élevée que celle associée à l'interaction hyperfine. Sa valeur moyenne est alors nulle (1). C'est le cas des solutions liquides radicaliques que nous avons étudiées.

b) interaction de Fermi ou de contact :

Cette interaction isotrope existe si la fonction d'onde électronique au niveau du noyau possède une densité non nulle. Cette partie isotrope de l'interaction est la seule qui subsiste en milieu liquide radicalique et donc, dans la suite, c'est elle que nous considérons seulement.

c) structure hyperfine des radicaux libres en solution :

Dans l'approximation des champs forts l'hamiltonien de spin s'écrit dans ces conditions :

$$\mathcal{H} = g \beta \vec{S} \cdot \vec{B} - \sum_k g_k \beta_N \vec{I}_k \cdot \vec{B} + \sum_k A_k \vec{S} \cdot \vec{I}_k$$

B champ magnétique appliqué

g facteur de décomposition spectroscopique de l'électron

g_k facteur de décomposition spectroscopique du $k^{\text{ième}}$ noyau .../...

β magneton de Bohr

β_N magneton nucléaire

S moment angulaire de spin de l'électron en unité $\hbar$

I_k moment angulaire de spin du $k^{\text{ième}}$ noyau en unité $\hbar$

A_k constante. A_k est proportionnelle à la constante d'interaction de

Fermi :

$$a_k = \frac{8\pi}{3} g \beta g_k \beta_N \left| \Psi_k^2 \right| \quad (2)$$

Ψ_k fonction d'onde normalisée de l'électron au niveau du $k^{\text{ième}}$ noyau.

Dans l'approximation des champs forts le couplage entre $\vec{I}$ et $\vec{S}$ est rompu ; I et S sont quantifiés indépendamment le long de la direction du champ et nous introduisons les nombres quantiques M_s m_{Ik} .

Les valeurs propres de $\mathcal{H}$ sont données par :

$$E = g \beta M_s B - \sum_k g_k \beta_N m_{Ik} B + \sum_k A_k m_{Ik} M_s$$

Les règles de sélection pour les transitions induites par un champ radiofréquence perpendiculaire à B sont pour la résonance paramagnétique électronique :

$$\Delta M_s = \pm 1 \quad \Delta m_{Ik} = 0$$

Nous avons donc à la résonance :

$$h \nu = g \beta B + \sum_k A_k m_{Ik}$$

Pour que la partie isotrope de l'interaction hyperfine entre un électron et un noyau, qui seule nous intéresse en milieu liquide, possède une valeur finie, il faut que la fonction d'onde de cet électron ait une densité non nulle au niveau du noyau considéré ainsi que nous l'avons vu précédemment. Comme les orbitales p d f ont des noeuds au niveau du noyau, seuls les électrons sur orbite s dans un atome, ou .../...

σ dans les molécules, sont à première vue susceptibles de fournir une interaction hyperfine. En particulier, cette dernière ne devrait pas être observable avec des noyaux d'azote ou de phosphore ; dans ces atomes, l'électron non apparié est sur orbite p. Si, et c'est en général le cas, elle est encore observable, il faut en conclure que dans ces atomes il existe une faible contribution de type s.

Lorsque nous interprétons les spectres des radicaux libres polyatomiques, il est très important de savoir quelle proportion de caractère s il faut attribuer aux électrons non appariés.

Dans le cas des ions aromatiques, on considère habituellement que les électrons non appariés sont sur une orbite $2p\pi$ pour laquelle le plan du noyau aromatique est un plan nodal. Les protons du cycle sont donc dans des positions de densité de spin nulle et pourtant ils donnent naissance à une structure hyperfine. Ceci amène à introduire l'interaction de configuration.

3°/ Interactions de configuration :

Dans les substances polyatomiques, la description des orbitales électroniques en orbitales σ ou π , n'est qu'une première approximation. Il faut considérer la fonction d'onde réelle comme une combinaison d'orbitales. Le mélange d'états électroniques excités avec l'état fondamental pour obtenir une fonction d'onde convenable est connu, en mécanique quantique, sous le nom d'interaction de configuration.

Dans le cas qui nous intéresse, l'électron non apparié doit avoir un état excité sur orbite s pour que l'orbite résultant du mélange possède un certain caractère s ou σ .

La première étude a été faite pour les ions Mn^{2+} (3) (4) et Weissmann, Jarret puis Carrington (1), (5), (6) ont étendu cette conception aux orbitales moléculaires des noyaux aromatiques, à la liaison $\equiv C - H$. La liaison $\equiv C - H$ est constituée par le recouvrement de deux fonctions d'onde s donnant, à l'état fondamental, une orbitale σ symétrique par rapport aux deux atomes et avec les deux spins électroniques antiparallèles, ne permettant pas d'interaction avec l'électron π non apparié. Il existe un état excité très voisin, correspondant à l'orbitale antisymétrique avec les deux spins électroniques parallèles. Cette orbitale présente la même symétrie par rapport au plan du cycle que celle de l'électron π et permet donc à celui-ci d'acquiescer un certain caractère σ et d'avoir une densité non nulle sur le noyau. La structure hyperfine est ainsi observable même si la contribution de l'état excité est très faible.

La séparation hyperfine, exprimée en champ magnétique, due au couplage avec le proton est proportionnelle à la densité de spin ρ_i au niveau du carbone (7) :

$$\Delta B_i = Q \rho_i$$

Dans le cas de la liaison aromatique $\equiv C - H$ $Q = 28$ gauss

Si l'électron est réparti sur tous les carbones d'un cycle, la somme des densités est évidemment égale à 1 ce qui donne une idée de l'étendue totale du spectre.

Nous avons d'autre part, dans la troisième partie de ce mémoire, l'occasion de parler de la théorie de l'hyperconjugaison qui explique l'interaction hyperfine de l'électron célibataire avec les protons d'un substituant $-CH_3$ d'un cycle aromatique.

Ce mécanisme conduit à une interaction importante $\Delta B = Q_{CH_3} \rho_i$ où ρ_i est encore la densité de spin au niveau du carbone

.../...

du cycle aromatique qui porte le substituant et où la constante $Q_{CH_3} = 30$ gauss a pu être calculée.

4°/ spectres de structure hyperfine :

D'après la relation $h \nu = g \beta B + \sum_k A_k m_{Ik}$, chaque niveau d'énergie de l'électron est décomposé par un noyau de spin I en $2 I + 1$ sous-niveaux et par conséquent le couplage de l'électron avec le noyau de spin I décompose la raie de résonance en $2 I + 1$ composantes.

Si un électron est couplé avec k noyaux de spins $I, I', I'' \dots$ le spectre se décompose en $(2 I + 1) (2 I' + 1) (2 I'' + 1) \dots$ raies.

Toutes ces raies sont d'égale intensité. En effet, dans l'hypothèse des champs forts, les probabilités de transitions entre deux sous-niveaux électroniques de même m_I sont égales quel que soit I et d'autre part, les interactions de l'électron avec les noyaux étant très faibles, on peut considérer avec une très bonne approximation que les sous-niveaux électroniques correspondants à l'interaction avec les différents noyaux sont également peuplés.

Très souvent, dans un spectre complexe, n raies se superposent exactement donnant une raie n fois plus intense. Dans certains cas deux raies peuvent se chevaucher partiellement conduisant à une mauvaise résolution.

Un cas particulier intéressant est celui de l'interaction d'un électron avec n noyaux identiques équivalents. Les $(2 I + 1)^n$ transitions possibles donnent naissance à un spectre à $(2 n I + 1)$ composantes. Dans le cas où les noyaux sont des protons les 2^n transitions correspondent à un spectre à $(n + 1)$ composantes. Dans ce cas particulier, le nombre de transitions contribuant à chacune des composantes du spectre, et l'intensité de chacune des raies, est donné par les coefficients du binôme :

.../...

$$C_n^p = \frac{n!}{p! (n - p)!}$$

n : nombre de protons équivalents

p : rang de la raie considérée 0, 1, 2, 3 ... n .

Nous donnons sur la figure 1 le schéma de la décomposition hyperfine due à l'interaction d'un électron avec un proton et sur la figure 2 celui du à l'interaction hyperfine d'un électron avec trois protons équivalents.

Décomposition des sous niveaux due à l'interaction de l'électron non apparié avec 1 proton.

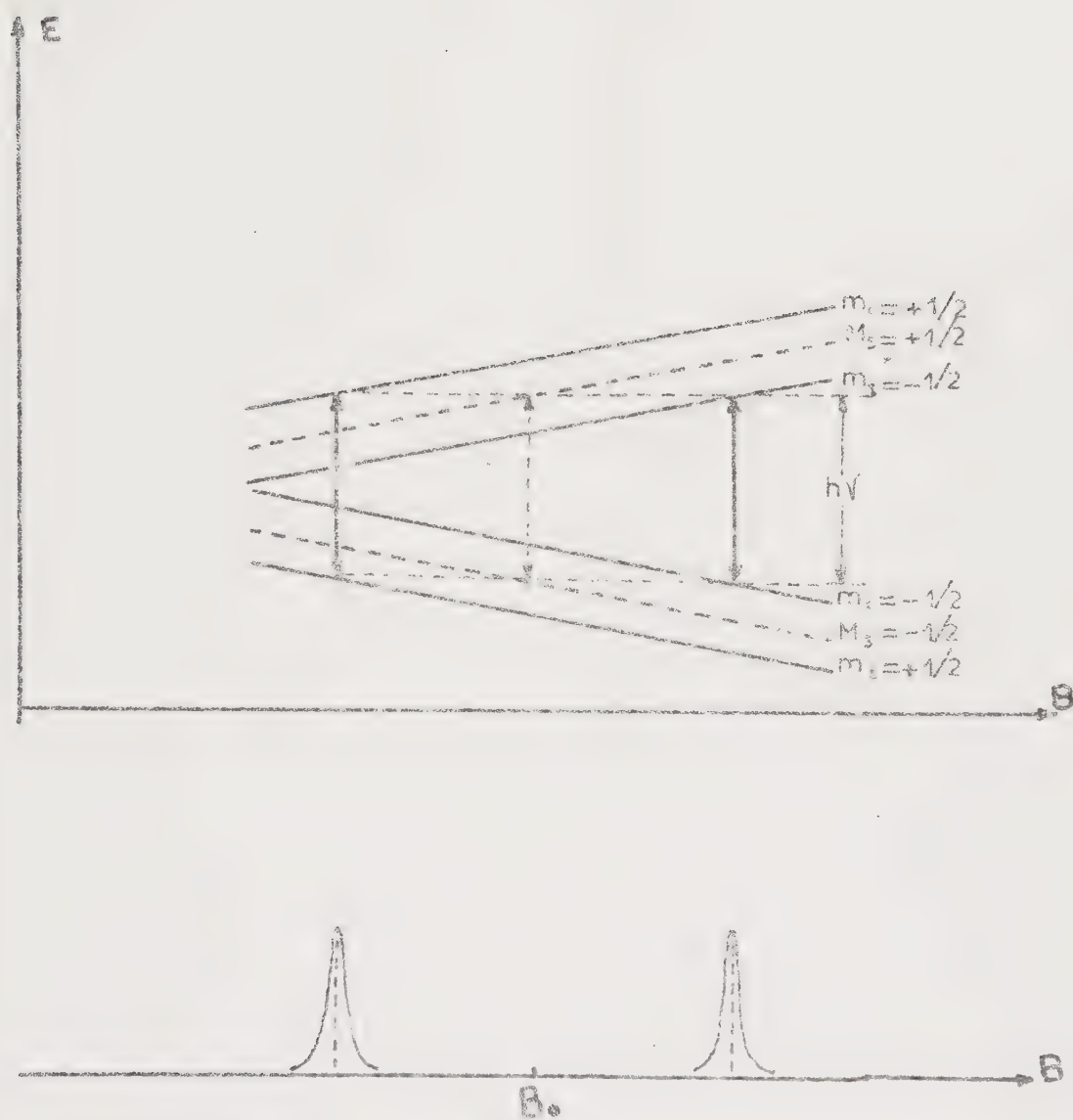


Figure 1

Décomposition des sous niveaux due à l'interaction de l'électron non apparié avec 3 protons équivalents.

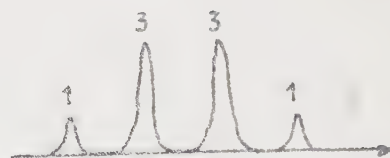
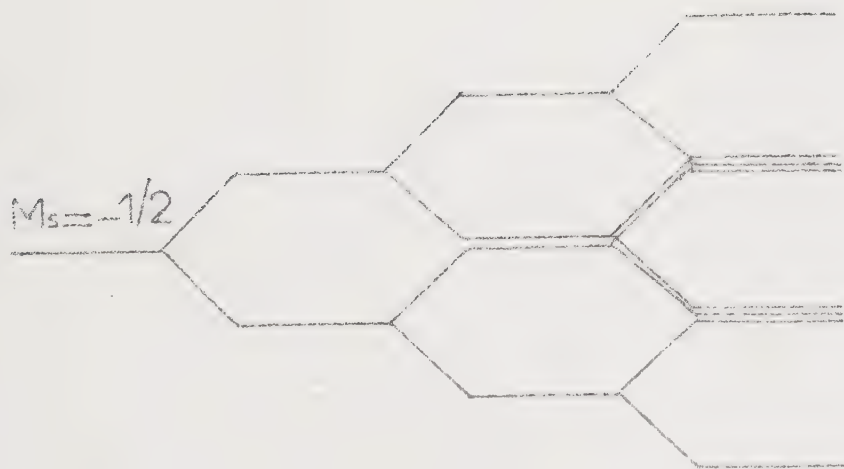
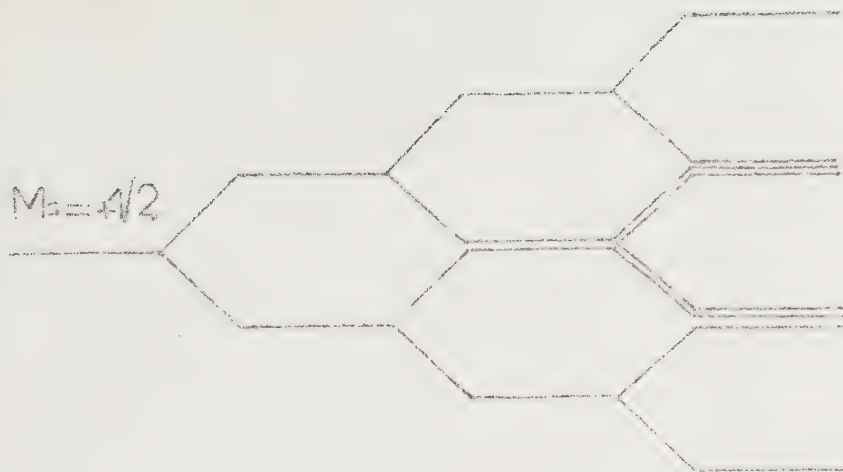


figure 2

BIBLIOGRAPHIE DE LA PREMIERE PARTIE :

- (1) S. I. Weissman J. Chem. Phys. 22 1378 1954
- (2) E. Fermi Z Physik 60 320 1930
- (3) J. R. Gabriel, D. F. Johnston et M. J. D. Powell Proc. Roy. Soc.
A 264 503 1961
- (4) A. Abragam, J. Horovitz et M. H. L. Pryce Proc. Roy. Soc. A 230
169 1955
- (5) H. S. Jarett J. Chem. Phys. 25 890 1956
- (6) A. Carrington Quart. Rev. 17 67 1963
- (7) H. M. Mc. Connel J. Chem. Phys. 24 764 1956

DEUXIEME PARTIE

LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - PRINCIPES DE LA DETECTION :

1°/ Détection des phénomènes de résonance paramagnétique électronique

a) généralités :

On soumet un échantillon contenant des électrons non appariés à un champ magnétique continu B et à un champ magnétique alternatif B_1 perpendiculaire (B_1 est créé par une onde électromagnétique de fréquence ν).

Le phénomène de résonance est observé lorsque la condition

$$h\nu = g \beta B \text{ est satisfaite.}$$

h : constante de Planck ; $h = 6,6234 \cdot 10^{-27} \text{ erg.s}$

g : facteur de décomposition spectroscopique

β : magnéton de Bohr ; $\beta = \frac{e h}{4 \pi m c} = 9,2731 \cdot 10^{-21} \text{ erg/gauss}$

Pour un facteur de décomposition spectroscopique $g = 2$

$$\nu_{\text{MHz}} = 2,8 B \text{ gauss}$$

Le choix de la fréquence est déterminé par des considérations de sensibilité. Le nombre de transitions d'absorption possibles, dépend de la différence de population des sous niveaux donnée par la formule de Langevin Brillouin ;

$$\Delta N = \frac{N}{2 J + 1} \cdot \frac{h \nu}{k T} \text{ ou } N \text{ est le nombre de porteurs paramagnétiques.}$$

D'autre part, l'énergie entre deux sous niveaux est $h \nu$, l'intensité d'une raie de résonance est donc proportionnelle au carré de la fréquence.

Nous avons réalisé un spectrographe fonctionnant en bande X,

.../...

- fréquence de l'ordre de 9 400 mégahertz,
- longueur d'onde de l'ordre de 3,2 centimètres,
- champ magnétique de l'ordre de 3 400 gauss.

b) méthodes de détection radioélectrique :

La cavité hyperfréquence dans laquelle est placé l'échantillon peut être assimilée à un circuit oscillant de coefficient de surtension :

$$Q = \frac{L_o \omega}{r_o}$$

L_o : self équivalente

r_o : résistance équivalente.

L'échantillon est placé dans une région de champ magnétique hyperfréquence maximum. Le passage à la résonance entraîne une modification ΔQ du coefficient de surtension et une modification ΔL de la self équivalente :

$$\Delta Q = -4 \pi \eta \chi'' Q_o^2$$

$$\Delta L = 4 \pi \eta \chi' L_o$$

η coefficient de remplissage de la cavité

$$\eta = \frac{\int_{V_e} B_1^2 dV_e}{\int_{V_c} B_1^2 dV_c}$$

$\chi = \chi' - j \chi''$ susceptibilité complexe

χ' représente le phénomène de dispersion

χ'' représente le phénomène d'absorption qui nous intéresse ici.

Mademoiselle Berthet (1) a montré que par une méthode de pont il est possible de séparer le signal d'absorption de celui de dispersion, le klystron et la cavité étant accordés sur des fréquences
.../...

rigoureusement identiques.

Nous utilisons ici ses résultats pour discuter de la sensibilité théorique du spectrographe. Une étude complète de ces questions a été présentée par Feher (2).

Si P_0 est la puissance du générateur (klystron), P la puissance atteignant le détecteur, α le coefficient de couplage de la cavité,

$$P = \frac{P_0}{4} \left[\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \right)^2 + 4\eta Q \chi'' \frac{\alpha (\alpha - 1)}{(\alpha + 1)^3} \right]$$

Nous adoptons pour α une valeur voisine de 2 qui donne un couplage très voisin du couplage optimum et un rapport signal/bruit très acceptable :

$$P \approx \frac{P_0}{36} + \frac{2 P_0 \eta \chi''}{27}$$

En l'absence de signal, la puissance atteignant le cristal détecteur est alors :

$$P = \frac{P_0}{36}$$

Nous allons montrer que le signal $2 P_0 \eta \chi''$ est très faible, les trois facteurs P_0 , η et χ'' étant nécessairement faibles en haute résolution.

2°/ Conditions de haute résolution en milieu liquide radicalique :

Un spectre de R. P. E. est bien résolu lorsque les causes d'élargissement des raies de résonance étant supprimées ou réduites au minimum, toutes les composantes apparaissent séparées.

Nous allons examiner successivement les différents facteurs qui déterminent la résolution.

a) puissance hyperfréquence et temps de relaxation T_1 :

Si le temps de relaxation spin réseau est suffisamment long, la contribution de T_1 à la largeur de raie n'intervient pas directement ; par contre, T_1 étant long, la saturation est très vite atteinte, d'où un élargissement des raies, même pour des puissances P_0 très faibles. La puissance P_0 doit être pour certains radicaux libres organiques étudiés en solution, inférieure à 200 microwatts. Il s'en suit que le signal est lui même très faible : en augmentant la résolution par diminution de P_0 nous diminuons simultanément le signal.

b) conditions de dilution :

L'interaction spin-spin caractérisée par le temps de relaxation T_2 est une cause d'élargissement des raies de R. P. E. des solides. Nous opérons sur des solutions liquides de radicaux libres et cet effet est considérablement diminué. La concentration optimale est toujours déterminée expérimentalement pour obtenir les raies les plus fines encore détectables. Il est à noter que la dilution doit être également suffisante pour que les interactions d'échange ne se fassent plus sentir lorsqu'elles existent. Le nombre de spin dans un volume donné est donc nécessairement faible et le signal aussi.

c) coefficient de surtension et coefficient de remplissage :

Il faut adopter un compromis ; ces deux paramètres ne pouvant pas être simultanément excellents. Les solvants utilisés dans nos études sont en général des alcools, solvants polaires. Il y a absorption d'énergie hyperfréquence par le solvant et diminution du coefficient de surtension.

La cavité utilisée est une cavité rectangulaire, l'échantillon sera placé dans un plan de champ électrique nul.

d) homogénéité du champ magnétique :

Il semble donc intéressant d'utiliser des porte-échantillons possédant une partie plate. Néanmoins nous ne retiendrons pas en général cette solution ; les dimensions transversales d'un tel porte-

échantillon doivent en effet être augmentées pour pouvoir disposer d'un volume utile suffisant. Nous nous heurtons alors au problème de l'homogénéité spatiale du champ magnétique. Si la raie de résonance est très étroite nous ne pourrions observer sa largeur naturelle que si tous les spins électroniques voient le même champ magnétique, ce qui limite les dimensions de l'échantillon à utiliser.

e) en présence d'oxygène dissous dans la solution, Hausser (4) admet qu'il y a modification des temps de relaxation T_1 et T_2 . la durée de vie de l'état excité diminue, le temps de relaxation spin réseau est raccourci d'un ordre de grandeur d'environ 10.

Nous verrons dans la troisième partie de ce mémoire que la méthode de préparation des radicaux libres étudiés est une méthode d'oxydation par l'oxygène contenu dans la solution. L'oxygène disparaît donc au fur et à mesure de l'évolution de la réaction d'oxydation, ce qui est la meilleure façon de l'éliminer. Par contre, le signal décroît exponentiellement au cours du temps, nous donnons (figure 1) la décroissance du signal de la raie centrale du radical p-benzosemiquinone en fonction du temps. Au bout de quelques heures, l'oxygène a presque totalement disparu mais le nombre de centres paramagnétiques de l'échantillon est à ce moment là très faible. Le signal à observer a une très faible largeur mais est très peu intense.

3°/ Méthodes de détection et d'enregistrement des signaux de résonance paramagnétique électronique :

Pour des raisons de facilité, l'observation des signaux de R. P. E. se fait en utilisant une fréquence ν fixe et un champ magnétique B variable.

a) détection vidéo :

Le champ magnétique B est modulé par une tension basse fréquence (en général 50 Hertz). Ce champ alternatif doit être d'amplitude supérieure à la largeur de raie. Nous passons deux fois par période sur la valeur B_0 du champ correspondant à la résonance (fig. 2).

.../...

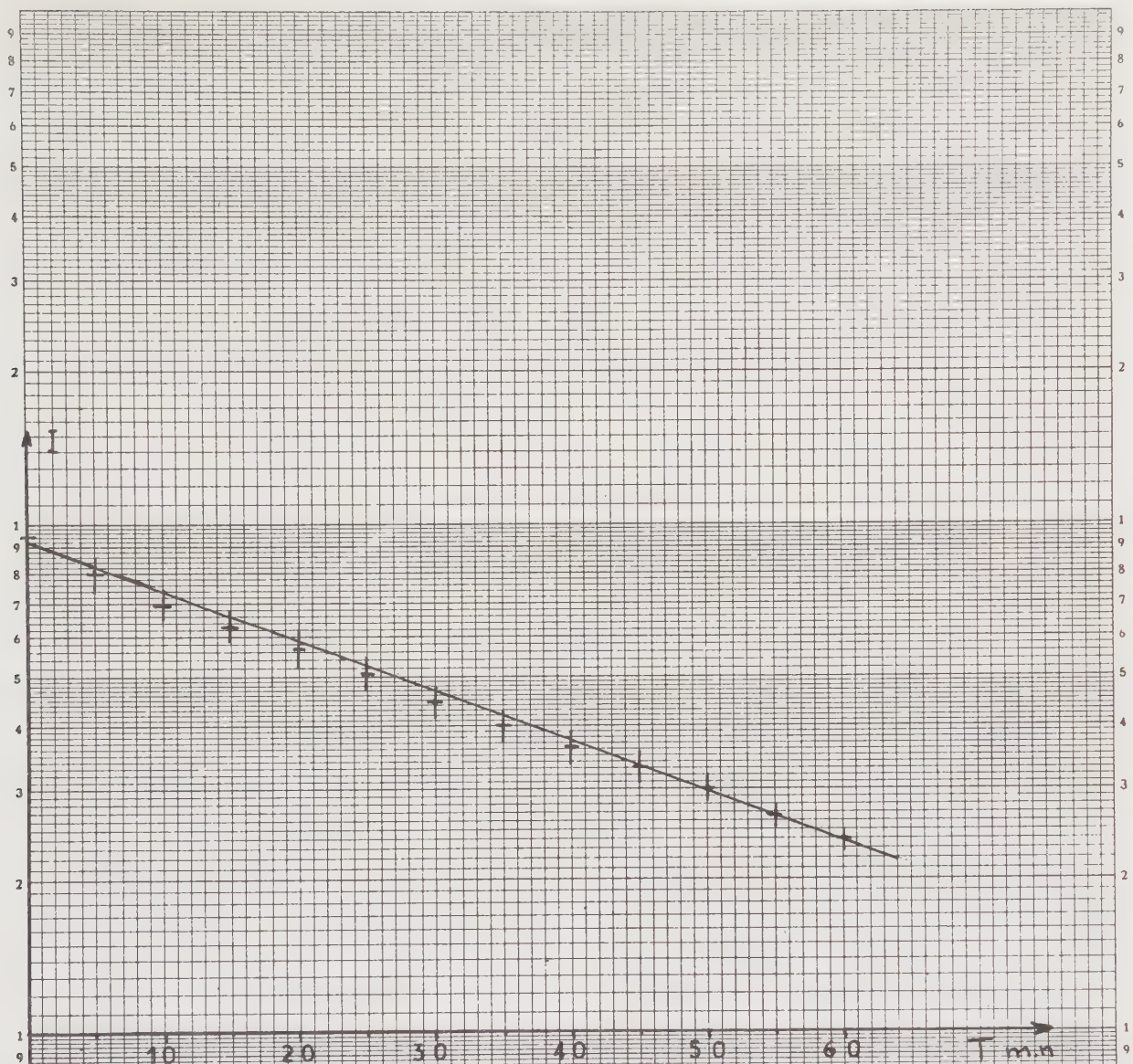


fig. 1

Décroissance du signal de la raie centrale du radical p-benzosemiquinone
en fonction du temps.

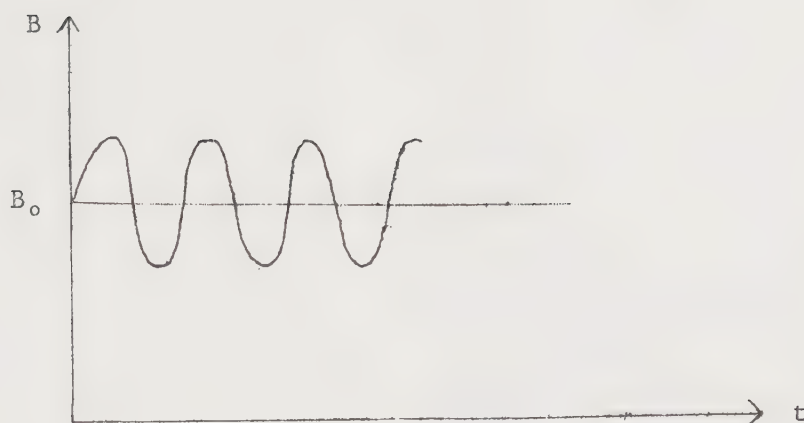


figure 2

Le phénomène de résonance se reproduit donc périodiquement. Le signal recueilli sur le cristal détecteur est amplifié et appliqué aux plaques verticales d'un oscilloscope cathodique dont le balayage horizontal est obtenu au moyen d'une tension alternative, synchrone de celle utilisée pour la modulation du champ magnétique. Il suffit de disposer d'un déphaseur pour superposer les traces aller et retour ou d'un signal carré synchrone pour moduler le whentelt du tube cathodique et éteindre une des traces.

Cette méthode est peu sensible :

- d'une part, elle nécessite une amplification basse fréquence à large bande ;
- d'autre part, le facteur de bruit du cristal détecteur, approximativement inversement proportionnel à la fréquence du signal est très important dans ces conditions d'observation.

Cette méthode n'est utilisable que dans les cas où la concentration en centres paramagnétiques est élevée. La sensibilité est dans les meilleures conditions de l'ordre de 10^{15} à 10^{16} centres pour une largeur de raie de 1 gauss.

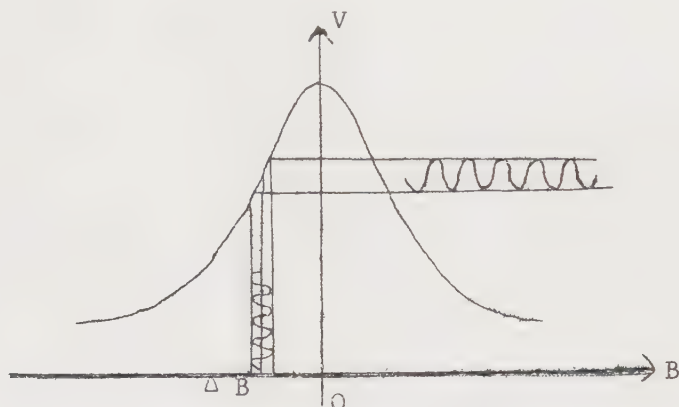
.../...

b) détection synchrone :

Cette technique dérive directement de la précédente dont elle élimine les inconvénients.

Superposons au champ magnétique continu B un champ ΔB de modulation, très inférieur à la largeur de la raie et parallèle à B (fig. 3).

Figure 3



Le signal détecté par le cristal est modulé à la fréquence du signal de modulation ΔB . Si l'amplitude du champ de modulation est petite, le signal obtenu est sinusoïdal et son amplitude est proportionnelle à la pente de la courbe de résonance au point considéré. Il est amplifié sélectivement et détecté en phase en le comparant à une tension sinusoïdale de même fréquence et de grande amplitude. Le détecteur fournit en chaque point une tension continue proportionnelle en **g**randeur et en signe à la dérivée de la fonction représentant la courbe d'absorption.

Un balayage lent linéaire d'amplitude supérieure à la largeur de raie est superposé au balayage ΔB . Le signal détecté est ensuite filtré au moyen d'un circuit R C de constante de temps réglable ; cette constante de temps doit rester inférieure au temps de passage sur la raie de résonance pour que celle-ci ne soit pas déformée. Le signal de sortie a une amplitude :

$$u = 2 K' V e \cos \varphi \quad (5)$$

K' constante
 V tension de référence
 e' signal recueilli sur le cristal
 φ phase de e par rapport à V

Le signal est finalement reçu sur un enregistreur dont le papier se déroule à vitesse constante ; l'axe des abscisses du spectre est alors étalonné en gauss par centimètre.

D'une façon générale si le champ est modulé à la fréquence f et si parmi les harmoniques qui apparaissent du fait de la courbure de la raie d'absorption, l'harmonique de rang n est sélectionné par un amplificateur sélectif et détecté en phase, nous obtenons la dérivée d'ordre n du signal. (6).

La technique de détection synchrone donne de très bons résultats si l'amplitude de la modulation ΔB est très inférieure à la largeur de raie ; en pratique elle sera toujours inférieure au dixième de cette largeur.

Le choix de la fréquence de modulation est déterminé essentiellement par le facteur de bruit du cristal détecteur. La valeur la plus couramment employée ces dernières années était 100 kilohertz, valeur compatible avec les temps de relaxation électronique courts. Les cristaux détecteurs disponibles sur le marché (type 1 N 23, par exemple) avaient un facteur de bruit variant approximativement comme l'inverse de la fréquence de modulation d'où la nécessité d'une modulation à fréquence relativement élevée. On trouve actuellement des cristaux détecteurs dont le facteur de bruit, constant à partir de 12 kilohertz, est beaucoup plus faible ; ils permettent d'améliorer la sensibilité des spectrographes qui peuvent donc fonctionner à sensibilité égale avec une détection basse fréquence.

c) récepteur superhétérodyne :

C'est un dispositif beaucoup plus complexe ; il nécessite

.../...

un oscillateur local créant par battement avec l'onde atteignant le cristal un signal de moyenne fréquence. La difficulté est de maintenir constante la différence de fréquence des deux klystrons (klystron générateur et klystron de battement).

La moyenne fréquence élevée rend négligeable le bruit dû au cristal détecteur. Pour obtenir une pente de conversion importante des cristaux mélangeurs, la puissance de l'oscillateur doit être inférieure à 1 milliwatt ; le récepteur superhétérodyne est donc très intéressant pour des études à faible niveau.

La supériorité du superhétérodyne sur le dispositif de modulation à 100 kilohertz est incontestable lorsqu'on désire travailler à la température de l'hélium liquide. Il est en effet alors très difficile, voire impossible d'alimenter les bobines de modulation qui se trouvent dans la cavité hyperfréquence lorsque celle-ci est dans le cryostat. Néanmoins ce dispositif très élaboré est d'une utilisation beaucoup moins aisée que celle du dispositif précédemment décrit, les réglages sont nombreux et délicats.

d) choix du dispositif :

Pour l'étude des radicaux libres organiques en solution nous avons choisi de construire un spectrographe à modulation H. F. à 100 kilohertz. Karplus (7) pensait qu'il était impossible avec un tel dispositif d'observer des raies de largeur inférieure à 350 milligauss, largeur correspondant à dix fois la largeur équivalente de la modulation (100 kilohertz correspondant à 35 milligauss).

Hyde et Brown (8) ont montré qu'il n'en était rien et ils ont constaté que les largeurs de raie n'étaient que très peu perturbées. Ils ont comparé les résultats qu'ils obtenaient avec un dispositif superhétérodyne et un dispositif à détection synchrone à 100 kilohertz. Leurs résultats sont les suivants :

SUPERHETERODYNE	DETECTION SYNCHRONE 100 KHz.
35 m Gs.	60 m Gs.
84 m Gs.	108 m Gs.
100 m Gs.	116 m Gs.

Ils ont de plus observé qu'en faisant varier la phase du signal de référence ils obtenaient pour certaines valeurs du déphasage un signal d'amplitude plus faible mais rétréci artificiellement avec très peu de distorsion.

Nous verrons lors de la discussion des performances de notre dispositif que nous avons pu ainsi observer des raies de largeur inférieure à 30 milligauss.

II - LE SPECTROGRAPHE DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE HAUTE RESOLUTION :

1°/ Les circuits hyperfréquences :

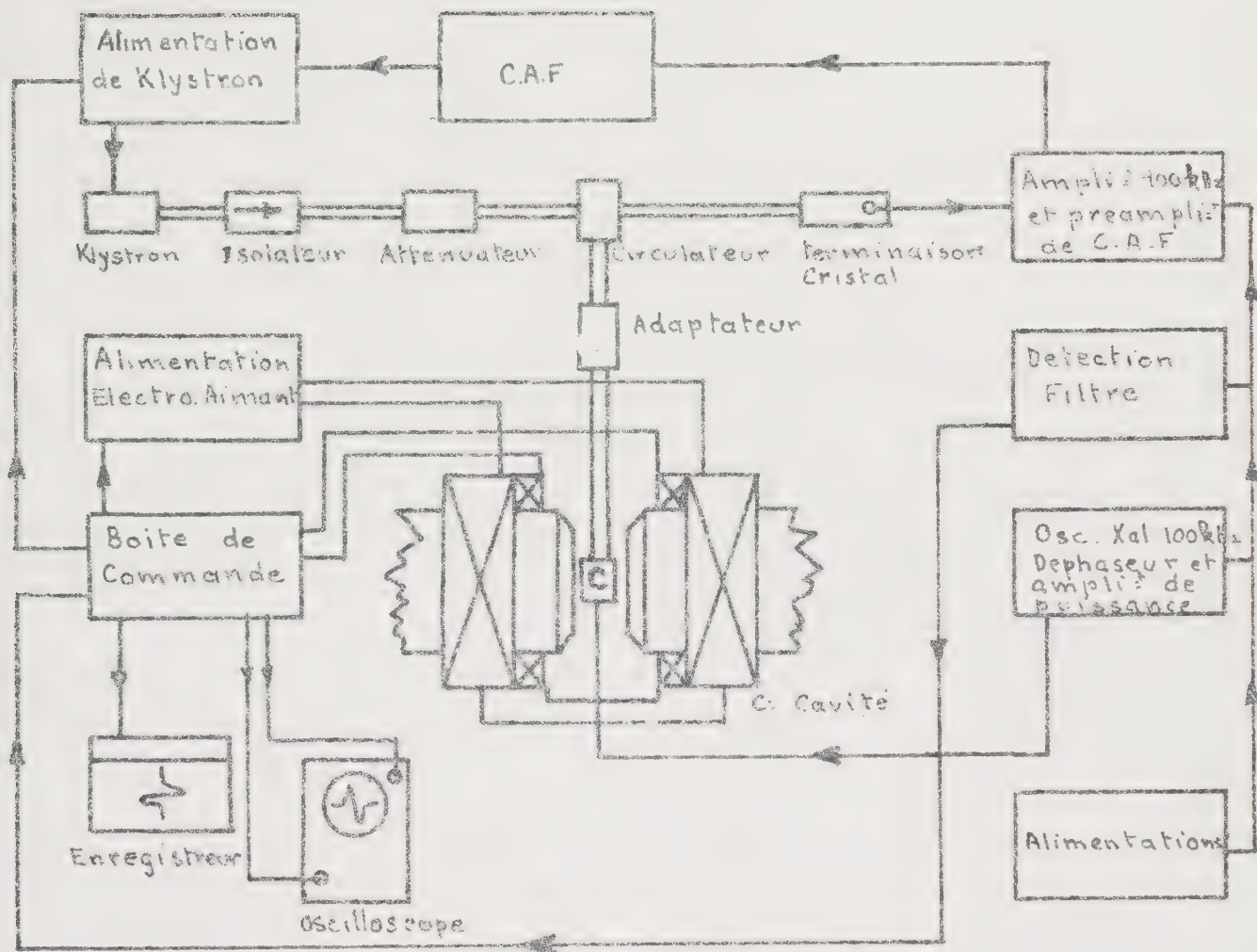
Le spectrographe de R. P. E. que nous avons réalisé est identique à celui décrit par Mademoiselle Berthet (1). Nous utilisons à la place du T magique un circulateur à ferrite qui permet d'améliorer le rapport signal/bruit d'un facteur $\sqrt{2}$. L'atténuateur est d'un modèle étalonné de précision.

Le détecteur est une diode à jonction (Philco 1N4154) qui permet d'améliorer le rapport signal/bruit par rapport à une diode classique, 1 N 23C, par exemple, de 10 décibels à une fréquence de 100 kilohertz.

a) la cavité :

La cavité utilisée est une cavité rectangulaire (Varian V 4531) à bobines de modulation incorporées.

.../...



SCHEMA FONCTIONNEL DE L'APPAREILLAGE

Ses caractéristiques principales sont :

- accord fixe : fréquence nominale à 9,5 gigahertz
- mode : T E 102
- dimensions intérieures :
 $a = 2,1 \text{ cm}$ $b = 1,05 \text{ cm}$ $c = 3,97 \text{ cm}$
- coefficient de surtension à vide : $Q = 7\ 000$
- couplage ajustable de 3,5 à 2,25
- amplitude maximum de modulation à 100 kilohertz : 35 gauss pic à pic

Une fenêtre d'irradiation UV est prévue.

La tête d'un dispositif à température variable (Varian V 4540) à courant d'azote gazeux permettant d'obtenir des températures comprises entre - 180°C et + 300°C est fixé sur la cavité.

Pour l'étude en R. P. E. de monocristaux de semi-conducteurs organiques complexes à transfert de charge, un dispositif annexe construit au laboratoire permet de repérer l'angle du monocristal avec le champ magnétique et de mesurer l'anisotropie du facteur de décomposition spectroscopique g.

b) le klystron :

C'est un klystron reflex à faible puissance (Thomson Varian 6 975) ; il délivre une puissance moyenne de 40 milliwatts.

La tension de cavité est de 300 volts.

La tension réflecteur est de l'ordre de - 140 volts.

Il est alimenté par une alimentation stabilisée (haute tension et filament): Hewlett Packard type 716 B.

.../...

2°/ le dispositif de stabilisation de fréquence :

Nous avons vu que pour observer commodément le phénomène d'absorption en R. P. E., avec notre dispositif, il est indispensable que le klystron fonctionne rigoureusement à la fréquence d'accord de la cavité de mesure. La surtension de cette dernière étant élevée, il est nécessaire de stabiliser la fréquence du klystron.

a) dispositif Pound (9) :

Nous avons réalisé un premier dispositif dont le principe est rappelé sur la figure 4. Une faible partie de l'énergie hyperfréquence est prélevée à l'aide d'un coupleur directif et envoyée sur le troisième bras d'un T magique. Sur les bras latéraux 1 et 2 de ce T, nous avons respectivement d'une part, une cavité à grand coefficient de surtension réalisée en Invar des Acieries d'Imphy, métal à faible coefficient de température, et d'autre part, un cristal détecteur adapté A.

Sur le bras 3 du T nous avons un déphaseur à lame et un cristal modulateur adapté B. Sur ce cristal nous envoyons une tension H. F. de 28 mégahertz issue d'un oscillateur piloté par quartz et qui module le signal hyperfréquence. La cavité sert de discriminateur et renvoie sur le cristal détecteur B une partie de l'énergie. La phase et l'amplitude du signal recueilli traduisent l'écart de fréquence entre le klystron et la cavité. Ce signal est amplifié et comparé dans le détecteur avec un signal de même fréquence ; ce dernier est prélevé sur l'oscillateur à quartz et sa phase est ajustable de façon à obtenir en sortie du détecteur une tension continue de signe convenable pour être renvoyée, en contre réaction, en série avec la tension d'alimentation du réflecteur.

Ce dispositif a fonctionné mais le taux de stabilisation obtenu ne dépassait pas 20. Ceci provenait essentiellement du faible taux de modulation du signal hyperfréquence (quelques 2 ou 3 %).

Nous avons remplacé le cristal modulateur par une diode interrupteur ; les résultats étaient légèrement supérieurs mais le
.../...

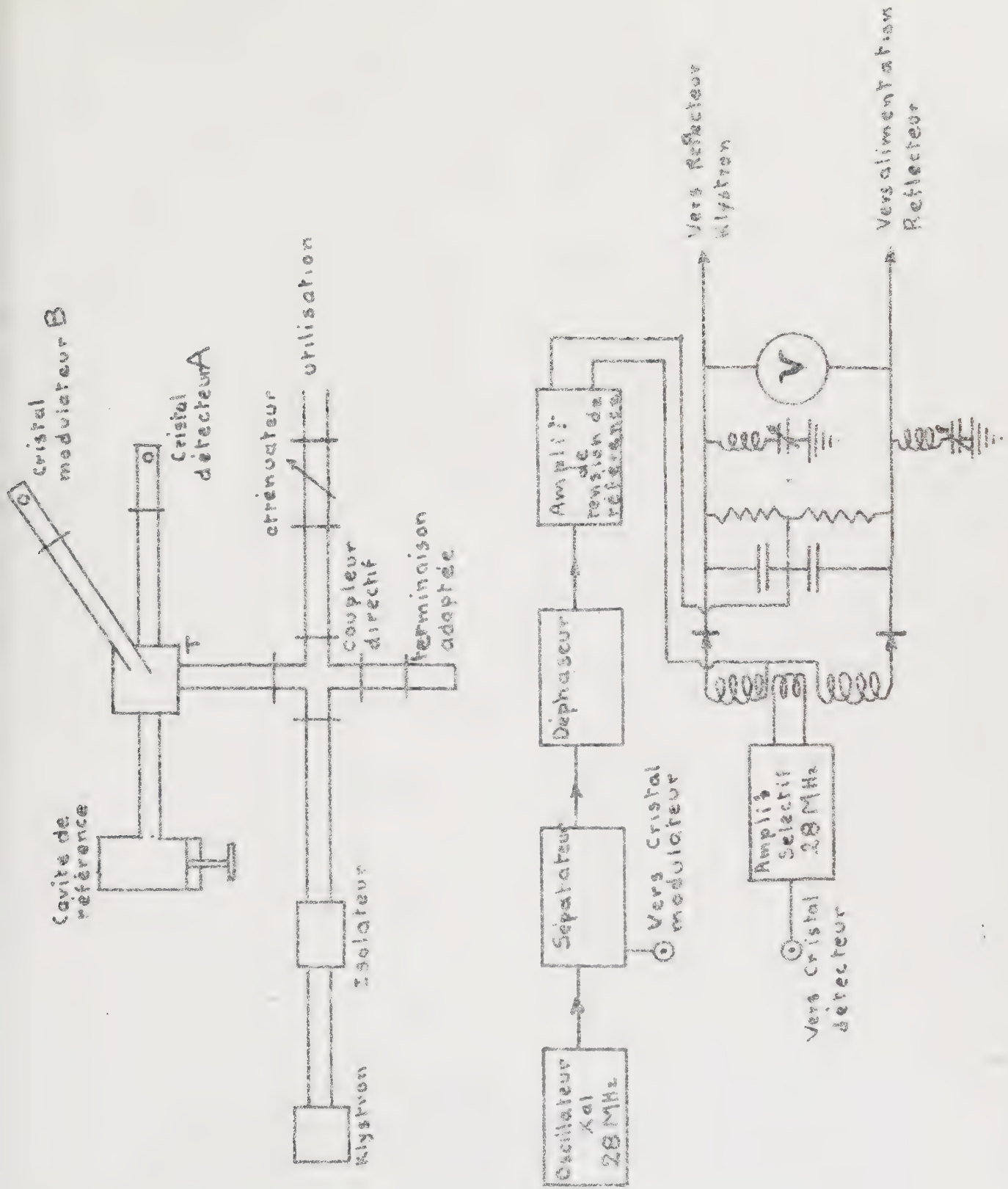


Fig. 4 - Principe du stabilisateur Pound

taux de modulation toujours insuffisant d'où une tension de correction trop faible. La fréquence choisie était en fait trop élevée ; les temps de recouvrement des diodes disponibles à cette époque étant trop longs. Nous donnons figure 5 la courbe de discrimination du dispositif.

La figure 6 montre le battement obtenu entre un signal prélevé à la sortie du klystron et l'harmonique d'un oscillateur de transfert, sans stabilisation et la figure 7, le même battement avec stabilisation. Nous voyons que la correction du bruit de fond sur un spectre de fréquence étendu est remarquable avec ce dispositif. Ceci est normal du fait de la bande passante élevée obtenue avec des amplificateurs accordés sur 28 mégahertz. Cette diminution du bruit de fond est bien supérieure pour ce dispositif, même avec le faible taux de régulation observé, à celle obtenue avec les appareils commerciaux où le klystron est verrouillé sur une fréquence harmonique d'un quartz. Nous pensons qu'il serait possible actuellement avec les diodes disponibles sur le marché de faire fonctionner ce dispositif avec un taux de stabilisation très supérieur.

b) dispositif de contrôle automatique de fréquence :

Ce dispositif est le plus couramment utilisé sur les spectrographes de R. P. E.. Il permet de verrouiller le klystron sur la cavité de travail, donc d'éliminer le phénomène de dispersion toujours gênant. Ce dispositif bien qu'il ne donne pas, à cause même de son principe de fonctionnement, les performances d'un dispositif de Pound quant à la diminution du bruit de fond est néanmoins très pratique quant aux réglages.

Nous avons entièrement transistorisé ce montage dont le schéma synoptique est représenté sur la figure 8.

Une très faible tension (10 millivots) de fréquence 455 kilohertz est appliquée en série avec la tension réflecteur du klystron. Lorsque la cavité présente un léger désaccord par rapport à

.../...

Courbe de discrimination

Battements obtenus avec un oscillateur de transfert :

sans stabilisation

avec stabilisation

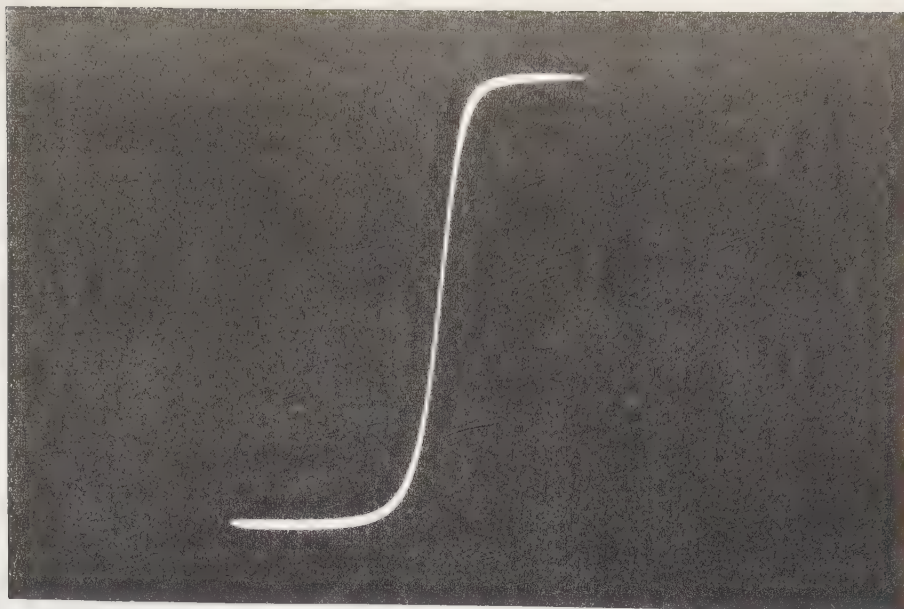


figure 5

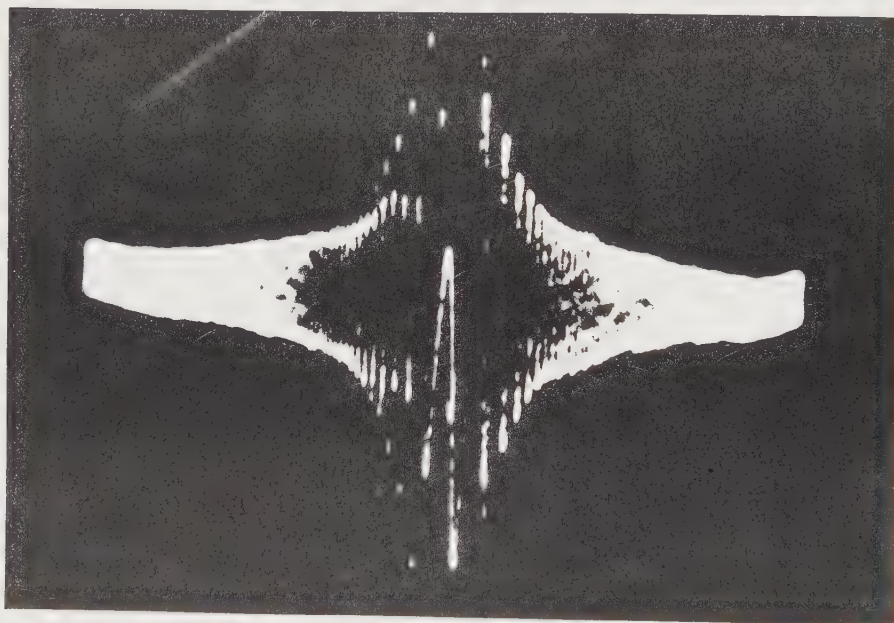


figure 6

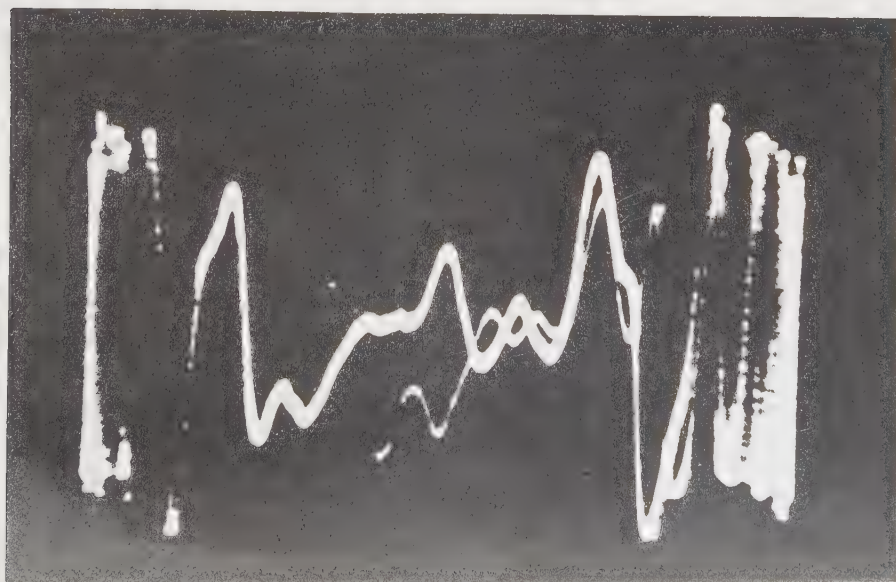


figure 7

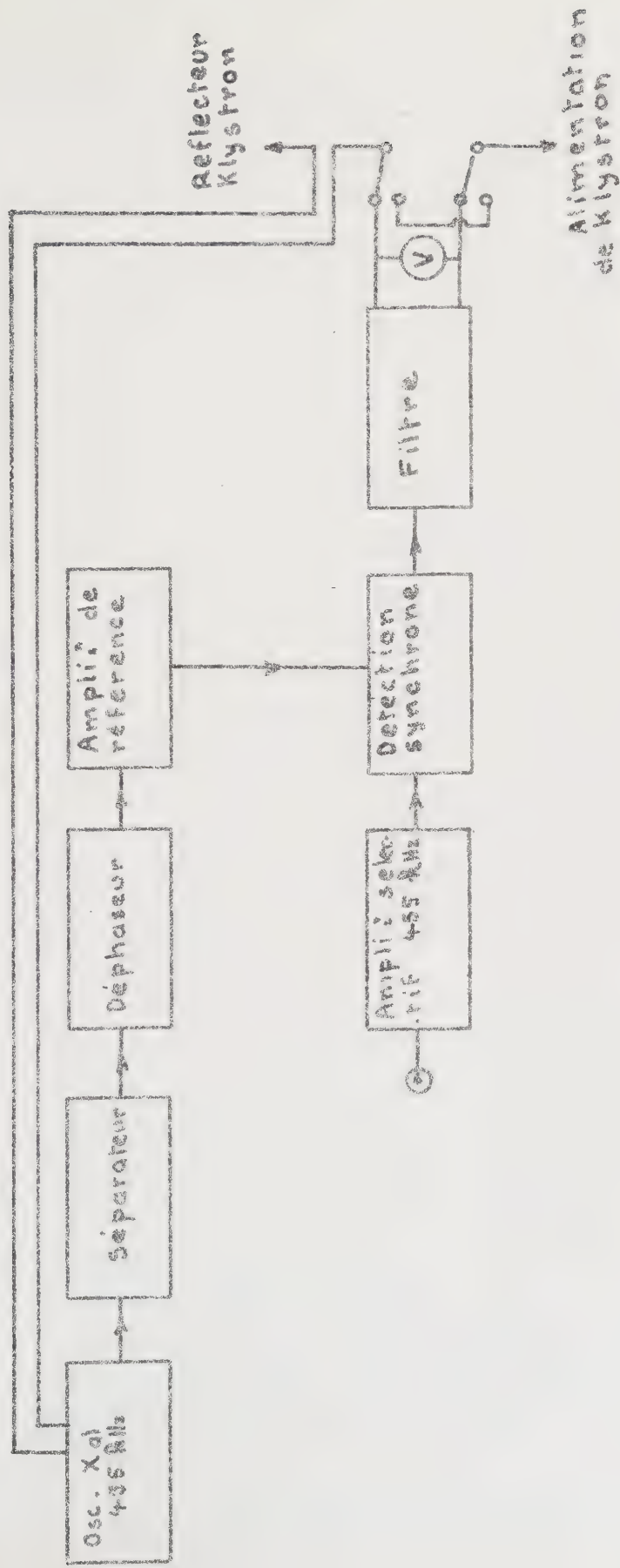


fig. 8 - schéma synoptique du dispositif de C. A. F.

la fréquence du klystron nous recevons sur le cristal détecteur du spectrographe une tension alternative de même fréquence dont l'amplitude traduit l'importance de l'écart et la phase le signe de cet écart. Cette tension doit être séparée de la tension donnée par le signal de résonance à 100 kilohertz. Nous avons donc sur le cristal détecteur deux transformateurs l'un accordé à 100 kilohertz, et l'autre à 455 kilohertz.

Le signal à 455 kilohertz est amplifié (le gain de l'amplificateur est de 6×10^5 , la bande passante de 10 kilohertz à 6 décibels). Le signal de référence nécessaire à la détection synchrone doit avoir une grande amplitude pour obtenir une plage de régulation élevée. L'amplificateur est réalisé avec un transistor silicium 2N1338 fonctionnant avec une tension collecteur élevée (45 volts).

Le gain de l'amplificateur est réglable. Le déphaseur permet d'obtenir une tension continue de signe convenable pour assurer la contre-réaction. Nous donnons (fig. 9 et fig. 10) les oscillogrammes de la courbe de discrimination de l'ensemble et du palier de stabilisation. Nous les observons en balayant le réflecteur du klystron avec une tension en dent de scie de grande amplitude lorsque la stabilisation est enclenchée.

Le taux de stabilisation peut être mesuré sur ce dernier oscillogramme en faisant le rapport des pentes. Dans les meilleures conditions il est de 330, il varie évidemment avec la nature de l'échantillon, puisque ce dernier modifie le coefficient de surtension, il diminue également lorsque nous diminuons la puissance hyperfréquence.

3°/ Le détecteur synchrone :

C'est un élément très important du dispositif : nous avons vu, en effet, que si nous travaillons à haute résolution le signal disponible sur le cristal détecteur est très faible.

a) amplificateur de signal et détection :

Les qualités essentielles demandées sont les suivantes :

Courbe de discrimination

Palier de stabilisation

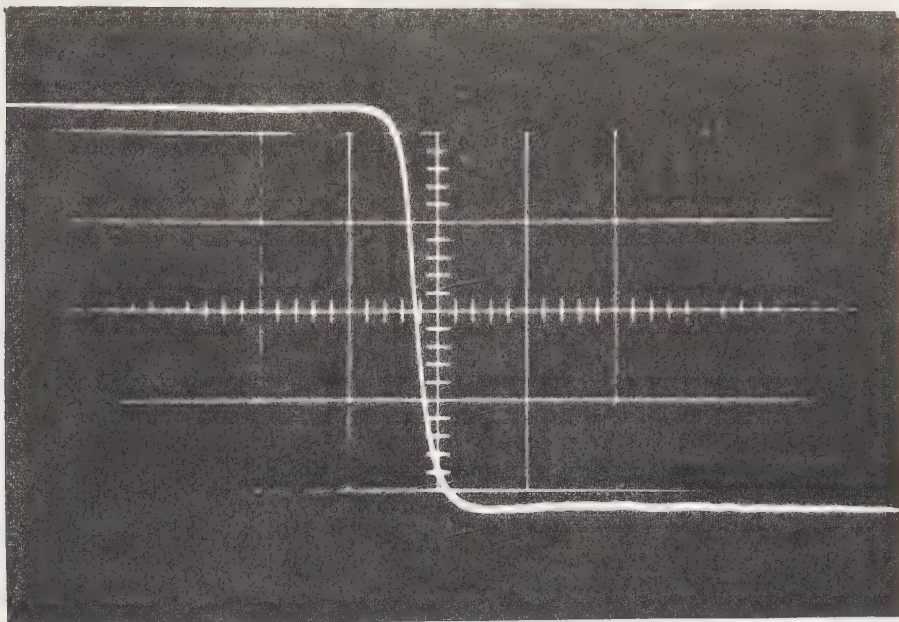


figure 9 (5 V/cm)

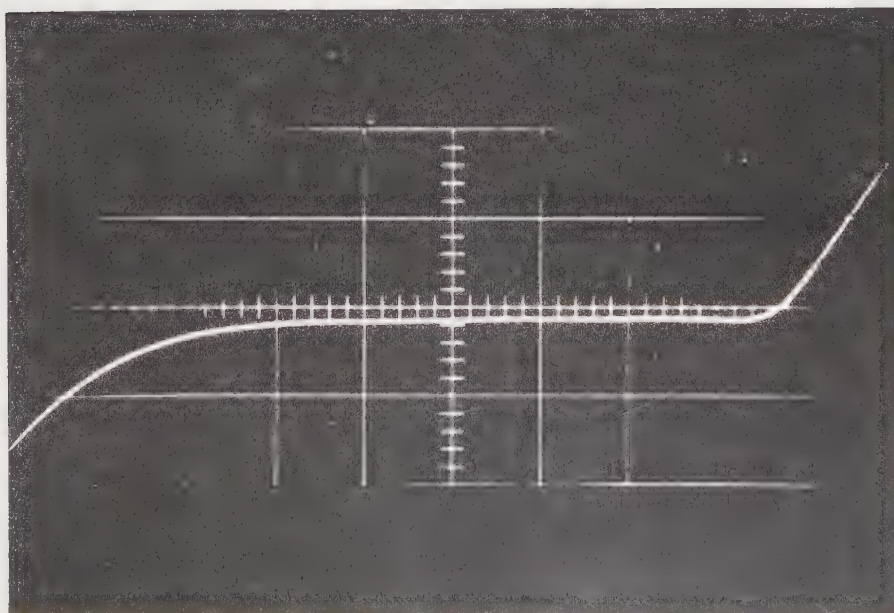


figure 10 (4 V/cm)

- le bruit ramené à l'entrée doit être faible,
- le gain doit être élevé, stable dans le temps,
- la phase du signal de sortie ne doit pas varier au cours du temps.

La réalisation de l'étage d'entrée (fig. 11) a été particulièrement soignée. Il est équipé d'un tube pentode professionnel à grande pente et grille cadre E 810 F. Le transformateur d'entrée qui adapte le cristal détecteur au tube est réalisé avec un pot ferroxcube. Les étages suivants sont équipés de transformateurs du commerce dont la fréquence nominale est de 135 kilohertz. Nous les avons utilisés en remplaçant les capacités céramiques d'accord par des capacités mica pour les amener à la fréquence de 100 kilohertz et supprimer les causes de dérive en température.

Pour le dispositif de réglage du gain, décade de 10 en 10 et décades intermédiaires, nous nous sommes inspirés du système adapté par Varian pour son spectrographe 100 kilohertz. Les décades sont placées à la suite d'un tube monté en cathode-follower donc, la source vue par le diviseur, est à basse impédance. Le diviseur réalisé avec des résistances élevées ne perturbe pas le gain de cet étage.

Le dernier étage avant la détection est également monté en cathode-follower, il débite sur un transformateur que nous avons accordé avec une capacité de forte valeur (fig. 12).

La réalisation de ce transformateur est délicate, la symétrie doit en être parfaite. Il est réalisé avec des bobinages nid d'abeille ; deux noyaux permettent l'équilibrage.

Les caractéristiques de l'amplificateur sont les suivantes :

- gain maximum $G = 1,4 \times 10^6$
- bruit ramené à l'entrée $< 0,25 \mu V$

Un potentiomètre 10 tours permet de réaliser l'équilibrage du détecteur avec précision. Une sortie est prévue en ce point, un filtre à faible constante de temps permet d'éliminer les composantes H.F.
.../...

1/2 12AU7

EF80

E810F

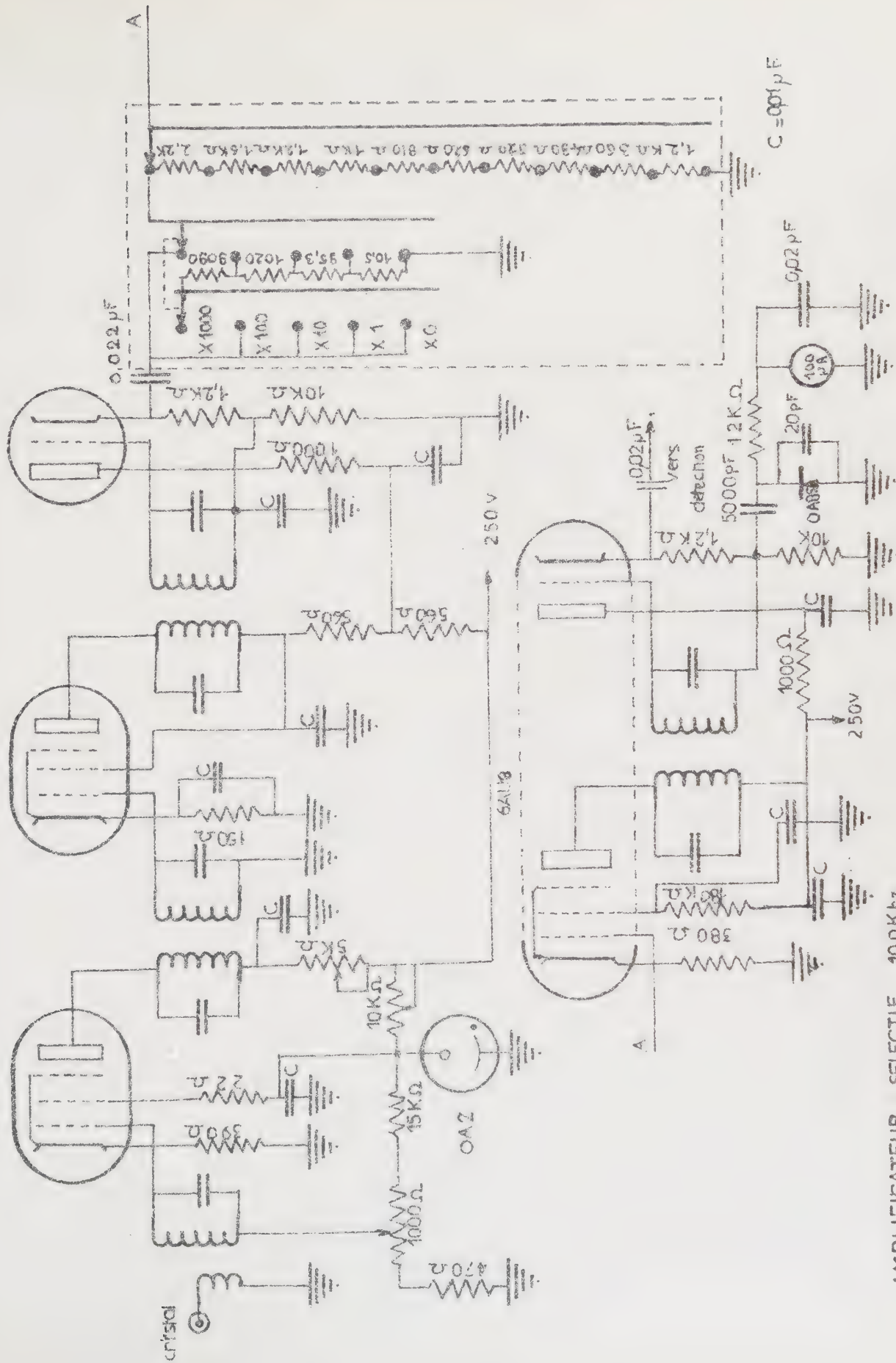


Fig. 11

AMPLIFICATEUR SELECTIF 100KHz

qui subsistent après la détection. Ce signal est envoyé sur l'oscilloscope. En remplaçant le balayage lent, par un balayage B. F. sinusoïdal à 50 hertz obtenu à partir du réseau, grâce à des bobines placées sur les pôles de l'électroaimant nous pouvons observer le signal dérivé, ce qui permet des réglages très précis et très rapides du spectrographe. Un filtre à constante de temps réglable est placé en amont d'un tube double triode qui permet de passer d'une sortie dissymétrique à une sortie symétrique, pour entrer sur l'enregistreur ; il permet de plus d'isoler le filtre de l'entrée de l'enregistreur. Les constantes de temps du filtre sont les suivantes 0 - 0,3 s - 1 s - 3 s - 10 s -.

L'enregistreur est un modèle potentiométrique (Varian type G 14) sensibilité 1 V - 100 mV - 10 mV - 1 mV à déroulement linéaire, vitesses 2,54 cm/mm et 5,08 cm/mmi.

b) générateur 100 kilohertz et amplificateur de puissance :

Un oscillateur à quartz suivi d'un étage tampon puis d'un séparateur à deux voies permet de disposer de deux tensions alternatives à 100 kilohertz (fig. 13). L'une des sorties après mise en forme, attaque un amplificateur de puissance apériodique, équipé de deux décades identiques à celles de l'amplificateur de signal, pour le réglage de la tension de sortie. L'étage de sortie équipé de 2 tubes E 84 L en push pull classe A B₁ avec contre réaction d'écran débite sur un transformateur de qualité. La sortie symétrique se fait soit à bas niveau (secondaire 15 Ω du transformateur) soit à haut niveau (sortie par capacité sur les plaques des tubes).

L'autre sortie du séparateur attaque un déphaseur réglable à deux étages. Le déphasage obtenu peut varier de 0 à 300°.

Le déphaseur est suivi d'un étage accordé, volontairement saturé, pour supprimer les variations d'amplitude du signal introduites par le réglage de phase. Le signal de référence nécessaire à la détection est pris sur pont capacitif à la sortie du transformateur de cet amplificateur.

Après de nombreux essais, la valeur de la tension de ce signal de référence a été prise égale à 32 volts pic à pic. Le rapport signal/bruit de sortie doit être élevé. La moindre distorsion produit un bruit à la détection, supérieur au bruit de l'amplificateur.

Un multivibrateur divisant par deux la fréquence de modulation a été construit. Il donne après remise en forme une tension sinusoïdale à 50 kilohertz. En l'utilisant, nous obtenons sur l'enregistreur la courbe dérivée seconde de la fonction représentant la courbe d'absorption ce qui est très pratique pour mesurer la largeur des raies de résonance puisque nous évaluons celle-ci entre points d'inflexion.

4°/ L'électroaimant et les dispositifs annexes :

Nous avons d'abord utilisé un électroaimant Beaudouin, alimenté par batterie. Il ne nous permettait pas de faire des mesures quantitatives d'écarts hyperfins, le champ magnétique dérivant constamment ; de plus l'homogénéité spatiale était insuffisante. Nous avons pu disposer ensuite d'un électroaimant à pièces polaires de 15 centimètres de diamètre et alimenté par une alimentation stabilisée haute tension (Varian 6 pouces, alimentation V 22 00 A) dont la stabilité dans le temps est excellente. Son homogénéité spatiale est également très bonne mais ne permet pas d'utiliser de très gros échantillons. Dans un plan perpendiculaire au champ magnétique, la courbe des points pour lesquels le champ diffère de 100 milligauss de la valeur au centre est approximativement un cercle de 3,4 centimètres de diamètre ; la dimension de nos échantillons doit être très inférieure à cette valeur. Cette inhomogénéité du champ magnétique limite actuellement les possibilités de notre spectrographe. Une autre cause d'inhomogénéité est un champ parasite de modulation à 100 hertz due à la tension résiduelle du redressement de la tension d'alimentation.

Nous pensons pouvoir corriger cette modulation parasite du champ avec un dispositif de stabilisation du flux que nous avons réalisé mais qui n'a pas encore été expérimenté.

Le balayage du champ magnétique est obtenu en ajoutant à la tension de référence de l'électroaimant une tension continue en dents de scie délivrée par un potentiomètre très linéaire alimenté par une pile au mercure et entraîné par un moteur. Cette tension d'injection peut être réglée dans une très large gamme permettant des balayages en champ de quelques gauss à une centaine de gauss, à des vitesses également variables (1 à 2 gauss par minute en général). L'étalonnage du champ magnétique se fait par enregistrement de spectres dont les constantes de couplages sont bien connues, en général le spectre de l'ion radicalique p-benzosemiquinone pour lequel l'écart entre les raies extrêmes est de 9,472 gauss.

Une boîte de commande comportant plusieurs relais permet un réglage facile du spectrographe (réglage du klystron, stabilisation de fréquence, enregistrement). Un oscilloscope permet de contrôler ces différentes opérations et d'observer le spectre de l'échantillon étudié avant enregistrement quand l'intensité n'en est pas trop faible.

III - SENSIBILITE ET PERFORMANCES :

1°/ sensibilité :

La sensibilité est toujours très difficile à mesurer avec précision ; les valeurs qui en sont données sont souvent plus une évaluation qu'une vraie mesure. Elle est exprimée en nombre de centres paramagnétiques pour une largeur de raie de 1 gauss et un rapport signal/bruit égal à l'unité. Le balayage doit être réglé de façon à ne pas élargir la raie de résonance sinon les résultats sont faussés. La sensibilité limite théorique se situe aux environs de quelques 10^{10} centres. Pour évaluer la sensibilité nous avons opéré de la façon suivante :

- une étude faite au laboratoire sur le complexe semi-conducteur chloranile-paraphénylènediamine a permis de voir qu'à température ordinaire il y a un centre paramagnétique pour quarante motifs. Les monocristaux de ce complexe sont très petits (4 à 5 millimètres de longueur, quelques dixièmes de millimètres de dimensions transversales).

.../...

Pour évaluer le poids d'un monocristal nous en choisissons cent de dimensions à peu près équivalentes que nous pesons ensemble. Nous en déduisons le poids moyen d'un monocristal : $4,1 \times 10^{-5}$ grammes. Nous prenons ensuite un dixième du monocristal ; celui-ci étant long cette opération est possible. Nous avons donc un échantillon de $4,1 \times 10^{-6}$ grammes de complexe.

Le poids molaire du complexe chloranile paraphénylènediamine est $M = 406$ grammes.

Le nombre de centres paramagnétiques contenus dans l'échantillon est donc :

$$n = \frac{6,023 \times 10^{23} \times 4,1 \times 10^{-6}}{406 \times 40} = 1,52 \times 10^{14} \text{ centres}$$

Nous enregistrons alors la raie de résonance sans pouvoir évaluer le rapport signal/bruit, le signal étant intense et le bruit inexistant. L'amplitude du balayage à 100 kilohertz est suffisamment faible pour ne pas déformer la raie.

En diminuant de 100 **cette** amplitude nous pouvons estimer nous placer dans des conditions où le nombre de centres paramagnétiques serait 100 fois plus faible ; ce qui correspond à un nombre de centres :

$$n' = 1,52 \times 10^{12} \text{ centres.}$$

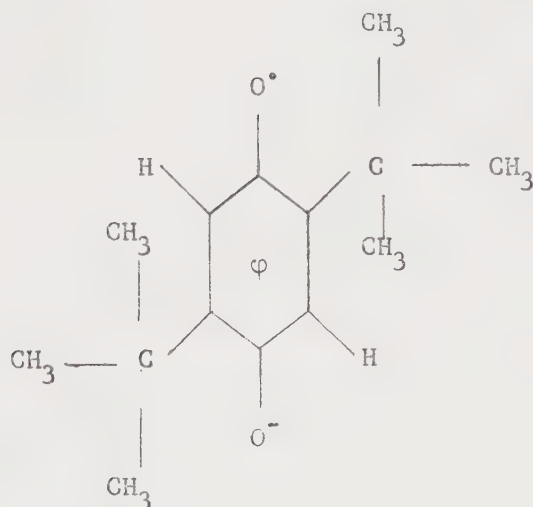
Le rapport signal/bruit mesuré alors sur plusieurs échantillons différents est en moyenne de 7. La largeur de raie étant de 0,5 gauss, la sensibilité du spectrographe est dans ces conditions de $4,3 \times 10^{11}$ centres pour une largeur de raie de 1 gauss et un rapport signal/bruit de 1.

Cette valeur n'est qu'approximative et entachée d'erreurs ; néanmoins, nous pensons que notre spectrographe a une sensibilité très comparable aux meilleurs appareils commerciaux.

2°/ pouvoir de résolution :

Un spectre ne pourra être résolu que si l'écart hyperfin (séparation entre deux raies) est supérieur à 2 fois la largeur de raie. S'il n'en est pas ainsi, il est impossible de mesurer l'écart hyperfin qui caractérise le couplage de l'électron non apparié avec le noyau. Il est donc nécessaire que le spectrographe n'élargisse pas artificiellement les raies de résonance.

L'étude du radical libre 2,5-di-tert-butyl-semiquinone nous a permis d'évaluer le pouvoir de résolution de notre spectrographe



La di-tert-butyl-hydroquinone en solution alcoolique est oxydée par l'oxygène contenu dans la solution en milieu légèrement basique.

Précisons les conditions expérimentales :

- les dimensions de l'échantillon sont les suivantes :
 - . tube de diamètre : 3 millimètres
 - . hauteur de solution : 5 millimètres.

- la puissance transmise à la cavité est de l'ordre de 200 microwatts correspondant à un champ magnétique hyperfréquence

$$2 (B_1)_{\max} = 2,82 \times 10^{-2} \sqrt{Q_0 P_0} \text{ gauss} \quad (10)$$

Q_0 : surtension de la cavité $Q_0 \neq 4\,000$

P_0 : puissance transmise $P_0 = 2 \times 10^{-4} \text{ watt}$

$$2 (B_1)_{\max} \neq 2,5 \times 10^{-2} \text{ gauss.}$$

Au bout de quatre heures le spectre qui comporte trois groupes de raies dus à une forte interaction avec les deux protons équivalents du cycle présente une structure très fine due à l'interaction de l'électron avec les protons des groupements butyle. Si les 18 protons des groupements butyle étaient équivalents nous aurions dans chacun des 3 groupes 19 composantes dont les intensités relatives seraient données par les coefficients du binôme :

$$C_{18}^P = \frac{18!}{P! (18 - P)!}$$

P rang de la raie considérée $P = 0, 1, 2, \dots, 18$

Les intensités relatives de la raie centrale et des raies extrêmes seraient dans le rapport 48 620 à 1. Dans l'hypothèse de l'équivalence de tous les protons des groupes butyle nous pourrions donc au mieux espérer observer 13 composantes, les intensités relatives entre la première raie observable et la raie centrale étant dans la rapport de 1 à 61. Sur l'enregistrement (fig. 14) nous pouvons discerner 19 composantes.

Il faut admettre que les 18 protons ne sont pas équivalents.

Il semble que nous ayons en fait, 6 protons donnant une interaction double de celle des 12 autres.

Le spectre est alors plus complexe, chacun des 3 groupes

.../...

Spectre de l'ion 2,5-di-tert-butyl-semiquinone après
disparition de l'oxygène contenu dans l'échantillon.

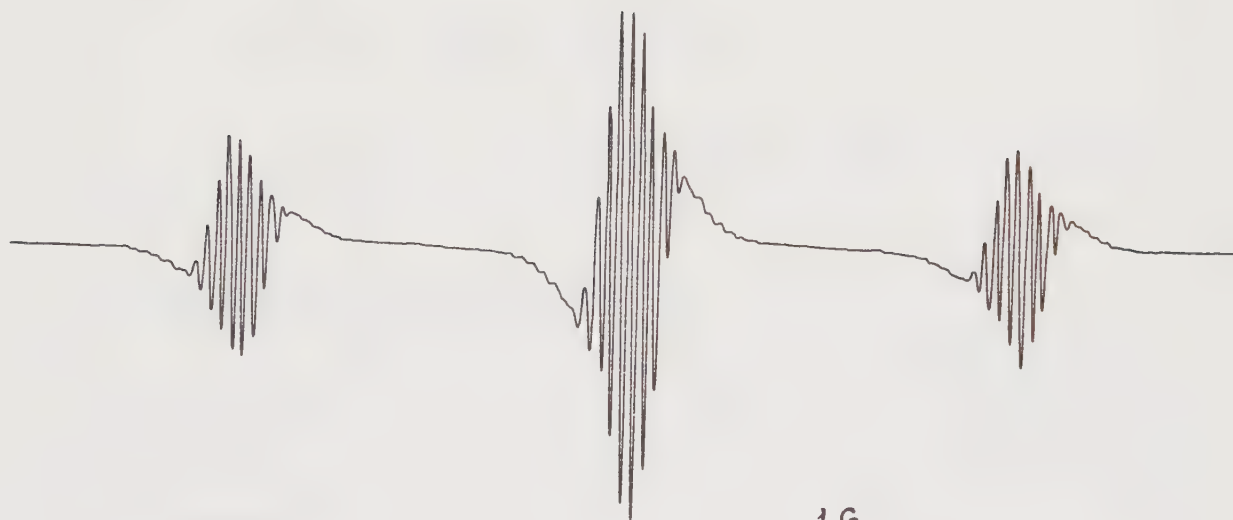


fig. 14

1 G

de raies est le résultat de la composition suivante :

- les 6 protons équivalents donnent 7 groupes de 13 raies, dont 11 se superposent aux 11 premières raies du groupe suivant et ainsi de suite, il y a donc au total 25 raies. Le rapport des intensités de la quatrième raie et de la raie centrale est alors de 1 à 116, ce qui sur le spectre donne une intensité de $\frac{70}{116} \approx 0,6$ millimètre pour cette quatrième raie qui est en fait la première observable. Cette interprétation paraît donc rendre correctement compte du spectre.

Les mesures effectuées sur les enregistrements obtenus donnent :

- écart hyperfin 60 milligauss
- largeur de raie 30 milligauss

Le champ magnétique utilisé étant de l'ordre de 3 400 gauss, le pouvoir de résolution est de l'ordre de 2×10^{-5} .

3°/ Mesure des constantes de couplage :

Si le spectre est bien résolu les écarts hyperfins (constantes de couplage) sont mesurés directement sur l'enregistrement. Nous effectuons alternativement un enregistrement du spectre étudié et celui d'un échantillon connu servant à étalonner en champ l'axe des abscisses. Nous faisons une moyenne sur 5 mesures.

Lorsque les spectres ne sont pas parfaitement résolus nous pouvons néanmoins mesurer par la méthode suivante la valeur des écarts hyperfins.

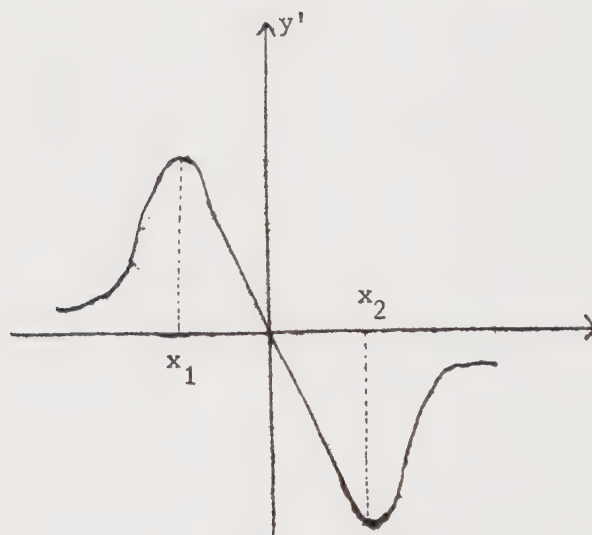
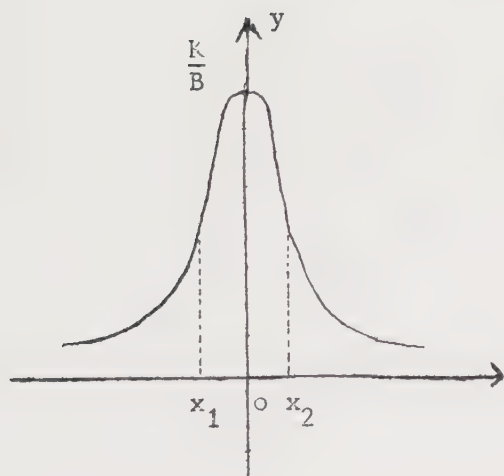
À partir de l'enregistrement obtenu en supposant connue la molécule de l'ion radicalique et en faisant des hypothèses sur les couplages hyperfins, compte tenu du spectre expérimental, nous pouvons tracer le schéma de décomposition hyperfine des niveaux. Nous admettons pour la raie de résonance une forme de Lorentz, ce qui est très bien vérifié pour les radicaux libres en solution et nous nous donnons la largeur de raie expérimentale ; nous pouvons grâce à un calculateur numérique tracer point par point le spectre correspondant au schéma.

Prenons comme fonction représentant la courbe d'absorption :

$$y = \frac{K}{B + x^2} ,$$

la dérivée a pour expression :

$$y' = \frac{- 2 Kx}{(B + x^2)^2}$$



La largeur de raie l entre les points d'inflexion s'exprime en fonction de B en écrivant que la dérivée seconde est nulle en ces points soit,

$$y'' = \frac{-2 K B + 6 K x^2}{(B + x^2)^3} = \frac{2 K (3 x^2 - B)}{(B + x^2)^3} = 0$$

$$x_1 = - \sqrt{\frac{B}{3}}$$

$$x_2 = + \sqrt{\frac{B}{3}}$$

La largeur de raie a pour valeur

$$l = 2 \sqrt{\frac{B}{3}}$$



En nous donnant 1 nous avons donc déterminé le coefficient B :

$$B = \frac{3}{4} \lambda^2$$

Le rôle du calculateur est d'effectuer la somme suivante :

$$y = \sum_i \frac{K_i (\lambda_i - x)}{[B + (\lambda_i - x)^2]^2}$$

où les K_i représentent les intensités respectives des raies d'absorption (déduites du schéma de décomposition hyperfine à une constante multiplicatrice près) et où les λ_i représentent les positions des différentes raies du spectre. Nous fournissons au calculateur un tableau des couples de valeurs $K_i \lambda_i$.

Nous fixons également un intervalle de variation pour x légèrement supérieur à la largeur totale du spectre ainsi que le pas pour le calcul.

Nous savons de plus que l'étendue du spectre est égale à la somme des écarts hyperfins.

Nous pouvons avec les valeurs données par le calculateur tracer le spectre résultant de nos hypothèses et le comparer au spectre expérimental pour vérifier la concordance et éventuellement voir dans quel sens il faut modifier un des paramètres pour la réaliser parfaitement.

Grâce à un étalonnage précis du balayage en champ du spectrographe nous pouvons, lorsque une concordance parfaite entre les deux spectres est obtenue, mesurer la valeur des constantes de couplage du radical étudié avec une précision qui est de l'ordre du 1/100 pour notre dispositif expérimental.

Nous donnerons dans la troisième partie de ce mémoire deux exemples où cette méthode a été utilisée pour la détermination de cons-
.../...

tantes de couplage. Actuellement on trouve dans le commerce de petits calculateurs (accumulateurs de spectres) qui permettent également de tracer directement un spectre à partir de données théoriques, donc de faire une simulation comme nous l'avons fait, mais beaucoup plus rapidement.

4°/ Mesure des facteurs de décomposition spectroscopiques :

Cette mesure est relative et se fait par comparaison avec un radical libre dont le facteur g est parfaitement connu. Nous enregistrons simultanément les deux spectres, une mesure précise de la fréquence du klystron permet de connaître le champ magnétique avec précision donc de déduire le facteur g inconnu.

5°/ Conclusion :

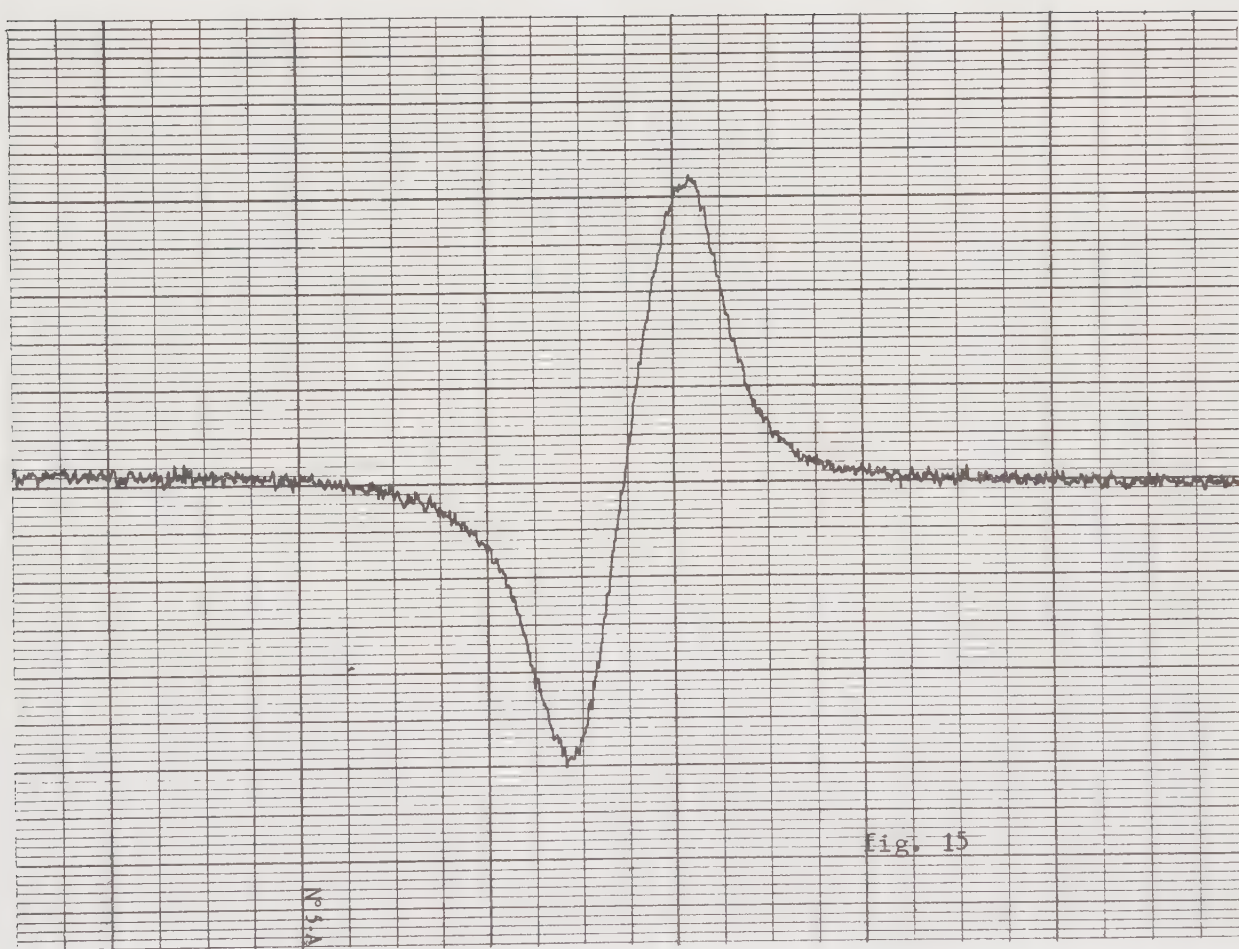
Ce spectrographe qui fonctionne depuis quatre ans a reçu des perfectionnements constants en particulier, en ce qui concerne les alimentations stabilisées basse tension. L'utilisation d'une diode à jonction pour la détection a permis d'améliorer considérablement la sensibilité. Ses réglages sont extrêmement simples ce qui permet son utilisation par les différents groupes du laboratoire.

Sa sensibilité est telle que nous avons pu mettre en évidence sans difficulté la raie de résonance en champ moitié ($\Delta M = + 2$) dans l'étude de l'état triplet de certains complexes de transfert de charge à l'état solide (figure 15).

Il permet d'autre part, d'observer des couplages extrêmement fins ; nous avons pu ainsi montrer la non équivalence des protons des groupements butyle dans le radical 2,5-di-tert-butyl-semiquinone qui à notre connaissance n'avait jamais été mise en évidence.

L'utilisation d'un électroaimant de meilleure homogénéité spatiale et plus stable dans le temps devrait permettre d'améliorer encore la sensibilité ainsi que la résolution.

Transition $\Delta M = +2$ du complexe T. C. N. Q. morpholinium



BIBLIOGRAPHIE DE LA DEUXIEME PARTIE :

- (1) G. Berthet - Thèse Paris 1957
- (2) G. Feher Bell. Syst. Techn; J. 36 449 1957
- (3) P. W. Anderson J. Phys. Soc. Japan 9 316 1954
- (4) K. N. Hausser Comptes Rendus 9ème Colloque Ampère Pise 1960 p 239
- (5) P. Ackermann - Thèse d'Université Clermont-Ferrand 1961
- (6) M. Naranjo Thèse C. N. A. M. Clermont-Ferrand 1967
- (7) R. Karlplus Phys. Rev. 73 1027 1948
- (8) J. S. Hyde et H. W. Brown J. Chem. Phys. 37 368 1962
- (9) R. V. Pound Rev. Sci. Instrum. 17 490 1946
- (10) J. S. Hyde :
Varian Associates - Seventh Annual N.M.R. - E.P.R. Workshop 1963

TROISIEME PARTIE

INFLUENCE DU MILIEU SUR LES **SPECTRES** DE STRUCTURE HYPERFINE
DE QUELQUES SEMIQUINONES

I - ETUDE DU MECANISME D'OXYDO-REDUCTION DES QUINONES :

1°/ Généralités :

Les semiquinones sont des composés qui se forment lors de la réduction ménagée des quinones. L'opération est réversible et l'hydroquinone qui est le produit final de la réduction peut être oxydée en quinone, la semiquinone étant le stade intermédiaire. Le système quinone hydroquinone est l'un des systèmes réversibles organiques les mieux connus expérimentalement. Les potentiels d'oxydo-réduction varient dans des proportions assez importantes suivant les quinones. Pour les paraquinones ils se situent entre 0,15 V et 0,75 V, la détermination de ces potentiels a été effectuée par plusieurs auteurs et en particulier Fieser et ses collaborateurs de 1922 à 1935. Deschamps (1) en donne un tableau très complet que nous reproduisons en partie ici :

POTENTIELS D'OXYDO-REDUCTION DES PARAQUINONES POLYCYCLIQUES :	
QUINONES	E ₀ en volts
P. benzoquinone	0,715
Naphtoquinone 1.4.	0,484
Antraquinone 1.4.	0,401
Antraquinone 9.10	0,154

POTENTIELS D'OXYDOREDUCTION DES PARAQUINONES SUBSTITUEES :	
QUINONES	E ₀ en volts
Chloro. 2 p. benzoquinone	0,74
Dichloro. 2-3 p. benzoquinone	0,73
Dichloro. 2-5 "	0,74
Dichloro. 2-6 "	0,75
Trichloro. 2-3-5 p. benzoquinone	0,73
Tetrachloro. "	0,70
Bromo. 2 p. benzoquinone	0,73
Méthyl. 2 "	0,64
Diméthyl 2-3 "	0,59
Diméthyl 2-5 "	0,59
Tetraméthyl p. benzoquinone	0,47
Diméthoxy 2-5 p. benzoquinone	0,47
Diméthoxy 2-6 "	0,53
Méthyl 2 chloro 3 p. benzoquinone	0,68
Méthyl 2 chloro 5 "	0,68

Pour les paraquinones substituées les substituants modifient le potentiel d'oxydo-réduction par rapport à celui de la paraquinone non substituée. Les substituants électronégatifs comme Cl, Br.... augmentent ce potentiel ; par contre les substituants qui repoussent les électrons comme CH₃, O CH₃ ... et conduisent à une augmentation des charges sur les oxygènes le diminuent.

On admet que la réduction d'une quinone ou l'oxydation d'une hydroquinone s'effectue suivant le processus :

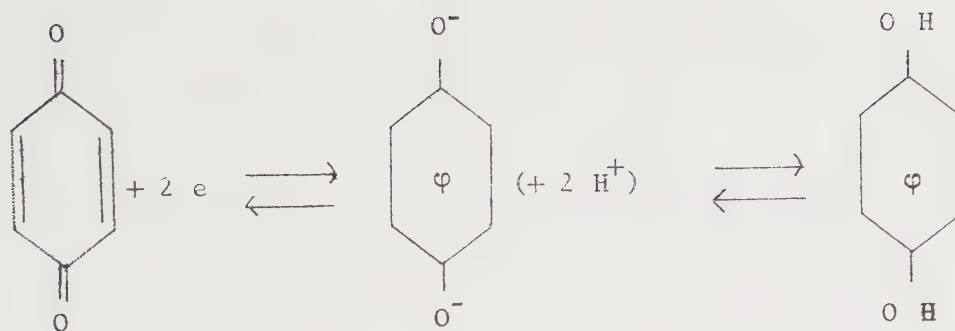
.../...

POTENTIELS D'OXYDOREDUCTION DES PARAQUINONES SUBSTITUEES :	
QUINONES	E ₀ en volts
Chloro. 2 p. benzoquinone	0,74
Dichloro. 2-3 p. benzoquinone	0,73
Dichloro. 2-5 "	0,74
Dichloro. 2-6 "	0,75
Trichloro. 2-3-5 p. benzoquinone	0,73
Tetrachloro. "	0,70
Bromo. 2 p. benzoquinone	0,73
Méthyl. 2 "	0,64
Diméthyl 2-3 "	0,59
Diméthyl 2-5 "	0,59
Tetraméthyl p. benzoquinone	0,47
Diméthoxy 2-5 p. benzoquinone	0,47
Diméthoxy 2-6 "	0,53
Méthyl 2 chloro 3 p. benzoquinone	0,68
Méthyl 2 chloro 5 "	0,68

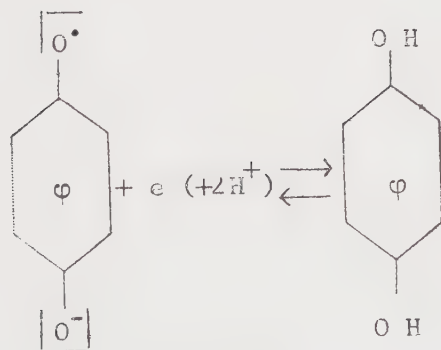
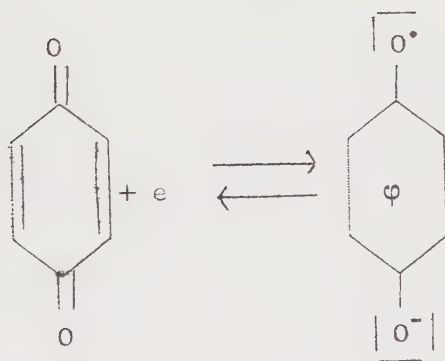
Pour les paraquinones substituées les substituants modifient le potentiel d'oxydo-réduction par rapport à celui de la paraquinone non substituée. Les substituants électronégatifs comme Cl, Br.... augmentent ce potentiel ; par contre les substituants qui repoussent les électrons comme CH₃, O CH₃ ... et conduisent à une augmentation des charges sur les oxygènes le diminuent.

On admet que la réduction d'une quinone ou l'oxydation d'une hydroquinone s'effectue suivant le processus :

.../...



avec un stade radicalique intermédiaire tel que :



Le radical libre intermédiaire est paramagnétique car il possède un électron non couplé (2).

Pour l'étude du couplage de l'électron non apparié avec les

.../...

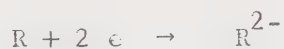
différents noyaux de la molécule à spin nucléaire non nul, il faut pouvoir obtenir le radical libre d'une façon stable. Deux méthodes sont couramment utilisées :

2°/ Réduction électrolytique à l'aide d'une cellule :

Les radicaux libres sont observés sur la cathode de mercure (où ils se forment) placée dans la cavité hyperfréquence. Afin de ne pas diminuer trop la surtension de la cavité la cellule comporte une partie plate qui permet de déplacer le film de mercure dans un plan de champ électrique nul. Le couplage de la cavité est réglé de façon à obtenir une surtension optimum.

La quinone M/1 000 est dissoute dans un solvant qui contient un sel de fond 0,1 M. L'anode est une électrode au calomel qui plonge dans la solution. Le potentiel de réduction est contrôlé par une seconde électrode au calomel placée près de la cathode.

Par réduction électrolytique nous observons le radical libre en R. P. E. lorsque le potentiel contrôlé correspond au potentiel de la première demi vague du polarogramme si la solution a été préalablement dégazée (par passage d'azote par exemple). Si l'échantillon n'a pas été dégazé on peut néanmoins former des radicaux libres mais seulement à un potentiel correspondant au potentiel de deuxième demi-vague, ce qui semble indiquer que le radical libre est formé par la réaction (3) :



R et R^{2-} sont les états complètement oxydés et complètement réduits, $R^{\cdot}$ l'état radicalique.

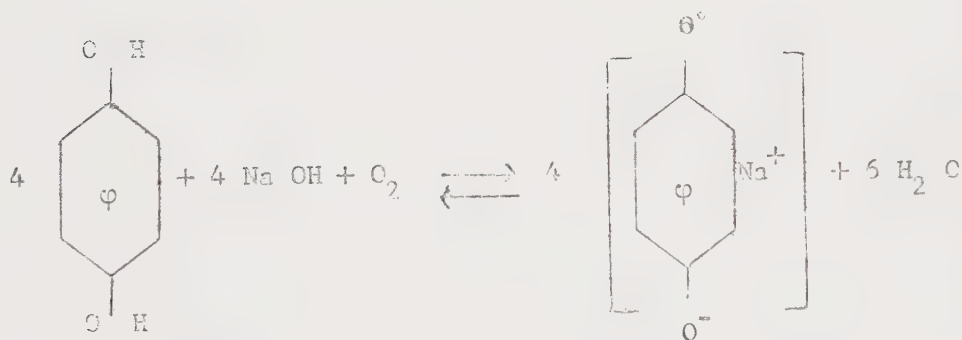
3°/ Oxydation de l'hydroquinone par l'oxygène contenu dans la solution :

L'oxydation de l'hydroquinone en solution alcoolique par l'oxygène contenu dans l'échantillon peut se faire à condition que la solution soit légèrement alcaline.

Pratiquement nous ajoutons à la solution alcoolique d'hydroquinone M/100 à M/1 000 par exemple, placée dans un tube fin, une goutte d'une solution de soude ou de potasse dans l'alcool. Une coloration caractéristique de la formation du radical apparaît. Les semiquinones intermédiaires sont stables en solution basique du fait de la formation d'un ion semiquinone symétrique.



Globalement nous pourrions écrire :



4°/ Choix de la méthode :

La méthode d'oxydation de l'hydroquinone par l'oxygène contenu dans l'échantillon en présence d'une solution alcaline est beaucoup plus simple et surtout plus rapide que la méthode d'électroréduction de la quinone. Un autre avantage de cette méthode d'oxydation est qu'elle permet d'éliminer l'oxygène contenu dans l'échantillon. La présence de cet oxygène étant une cause d'élargissement des raies d'absorption en R. P. E. (4), nous obtenons des raies très fines lorsque la solution s'appauvrit en oxygène. Par contre dans le cas de certaines quinones substituées avec des substituants tels que le fluor ou le chlore par

.../...

exemple, la soude même très diluée attaque les substituants et nous voyons apparaître en R. P. E. un spectre différent du spectre initial.

Nous avons utilisé pour la plus grande partie de nos études, la méthode d'oxydation de l'hydroquinone par l'oxygène contenu dans l'échantillon. Cette méthode nous a d'ailleurs permis d'entreprendre une étude intéressante des substitutions qui peuvent se produire sur une quinone en milieu alcoolique.

Pour l'étude de l'ion radicalique 2,5-diméthoxysemiquinone, nos résultats relatifs aux valeurs des constantes de couplage étaient en contradiction avec ceux donnés par Piette (5) qui opérait par électroréduction ; nous avons alors utilisé une cellule d'électroréduction et nous avons pu montrer que les différences observées entre les résultats obtenus par cet auteur et les nôtres, étaient liées non pas à la méthode utilisée (électroréduction dans un cas, oxydation à l'air dans l'autre cas) mais à l'emploi d'un solvant différent.

5°/ Spectres de quelques semiquinones :

Nous reproduisons ici quelques spectres de résonance paramagnétique électronique de semiquinones étudiées.

Les constantes de couplage, ainsi que les facteurs de décomposition spectroscopique g en sont très bien connus actuellement et figurent dans des tables (6) ; nous ne nous étendrons donc pas sur leur interprétation.

Nous avons étudié ces ions radicaliques afin de tester le spectrographe d'une part, et de déterminer, d'autre part, les concentrations optimales pour obtenir une excellente résolution dans différents solvants ; ceci permet les études en champ faible (7) (8) (9) et en polarisation nucléaire dynamique qui sont conduites au laboratoire.

- Figure 1 parabenzosemiquinone
- Figure 2 monochlorosemiquinone
- Figure 3 2,5-dichlorosemiquinone
- Figure 4 2,6-dichlorosemiquinone
- Figure 5 tétrachlorosemiquinone
- Figure 6 tolusemiquinone (monométhyl)
- Figure 7 2,5-dimethylsemiquinone
- Figure 8 tétrafluorosemiquinone
- Figure 9 2,5-di-tert-butylsemiquinone (échantillon non désoxygéné)
- Figure 10 2,5-di-tert-butylsemiquinone (échantillon désoxygéné)
- Figure 11 1,4-naphtosemiquinone
- Figure 12 2-méthyl-1,4-naphtosemiquinone

Nº 5. A

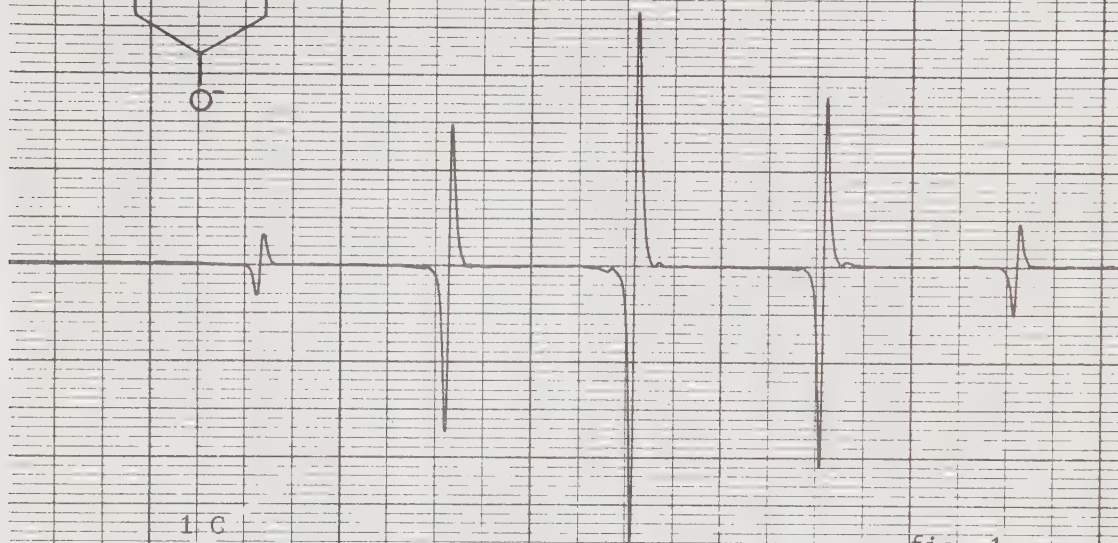


fig. 1

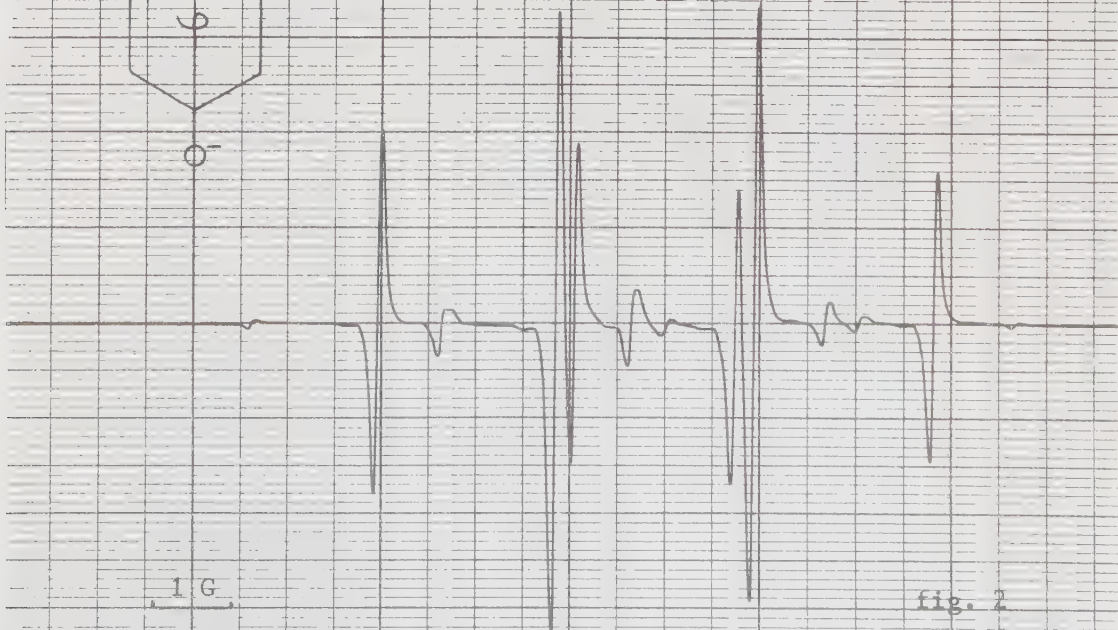
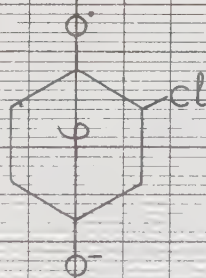
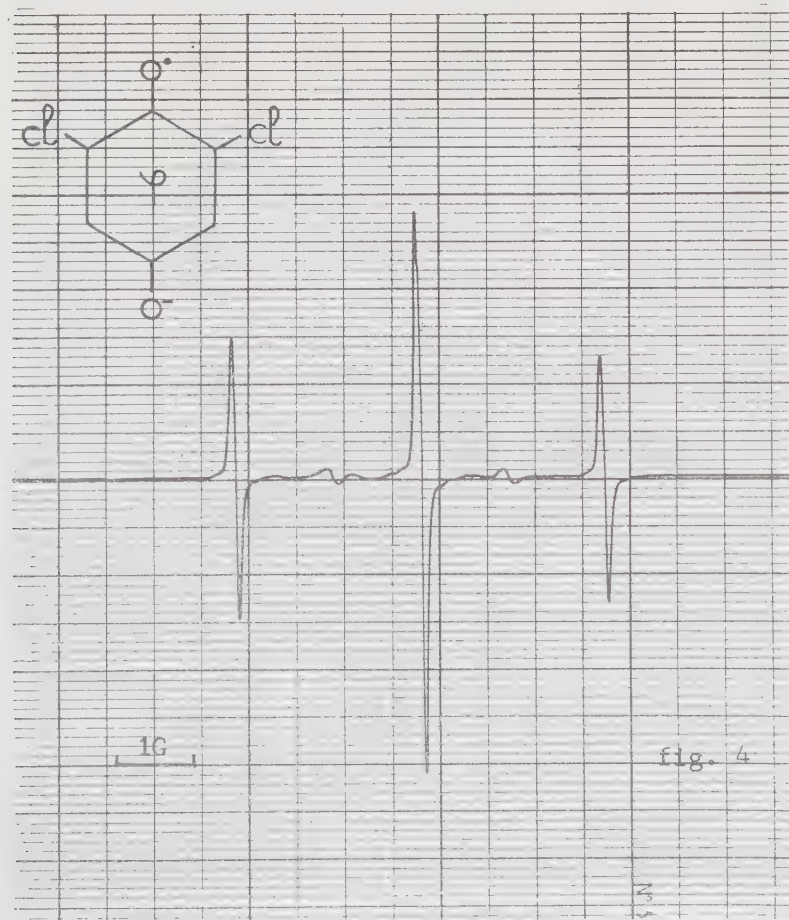
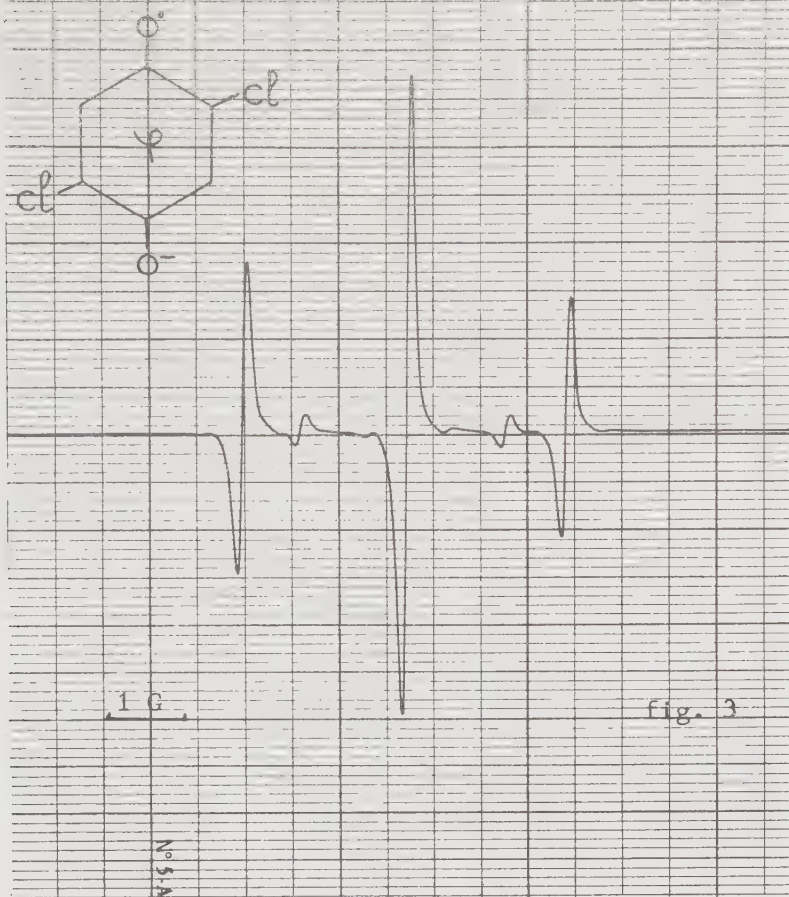


fig. 2



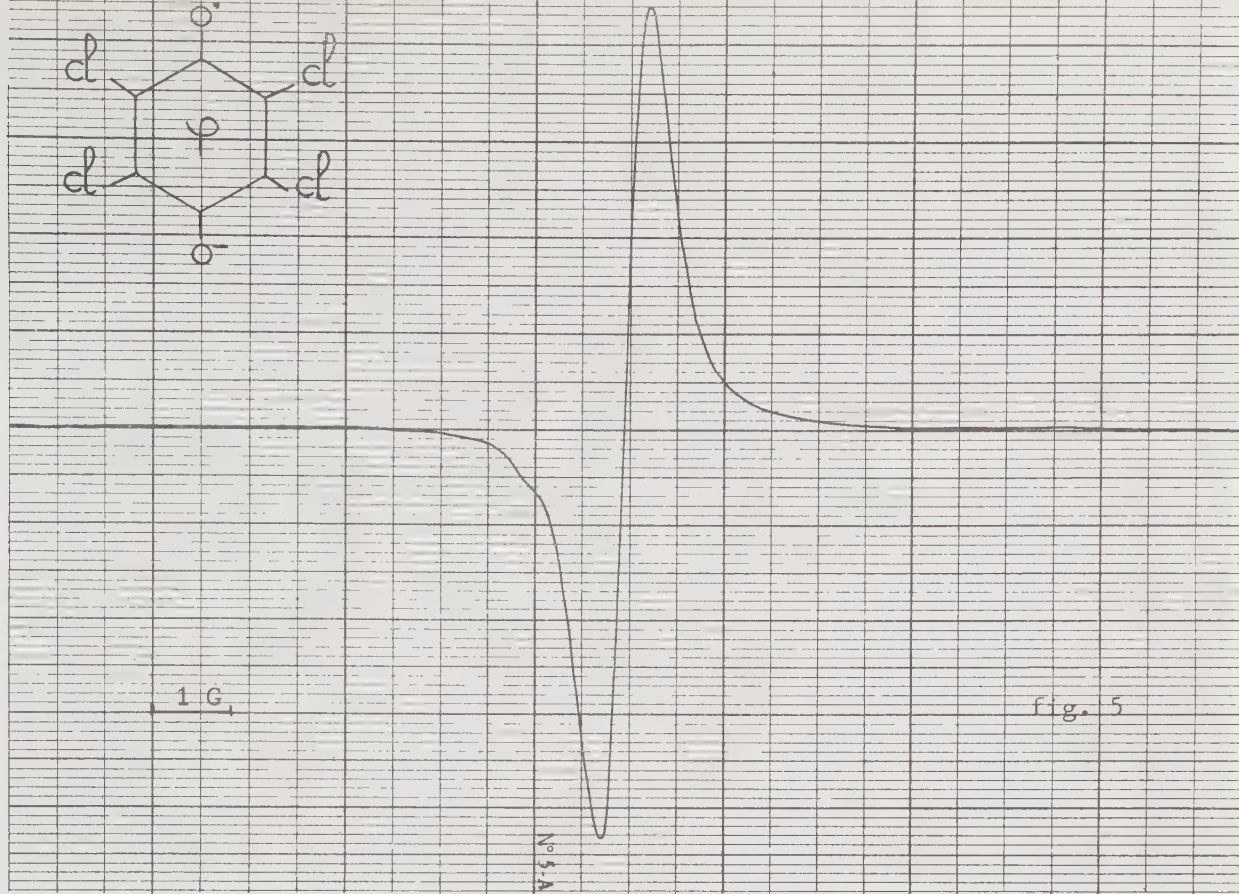
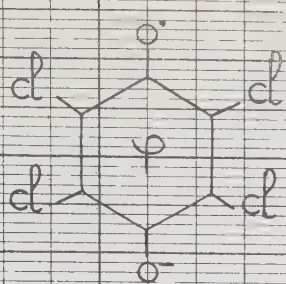


fig. 5

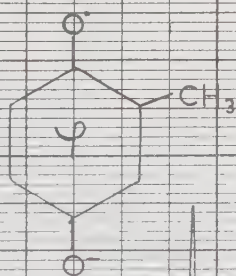
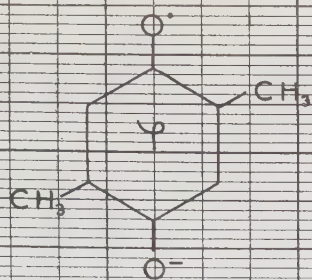
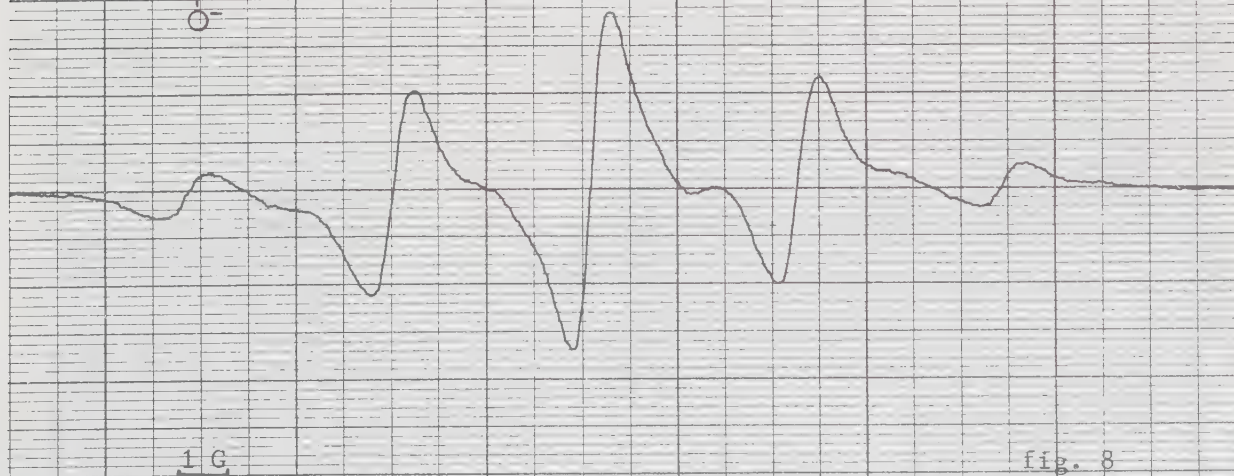
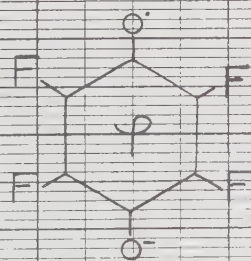


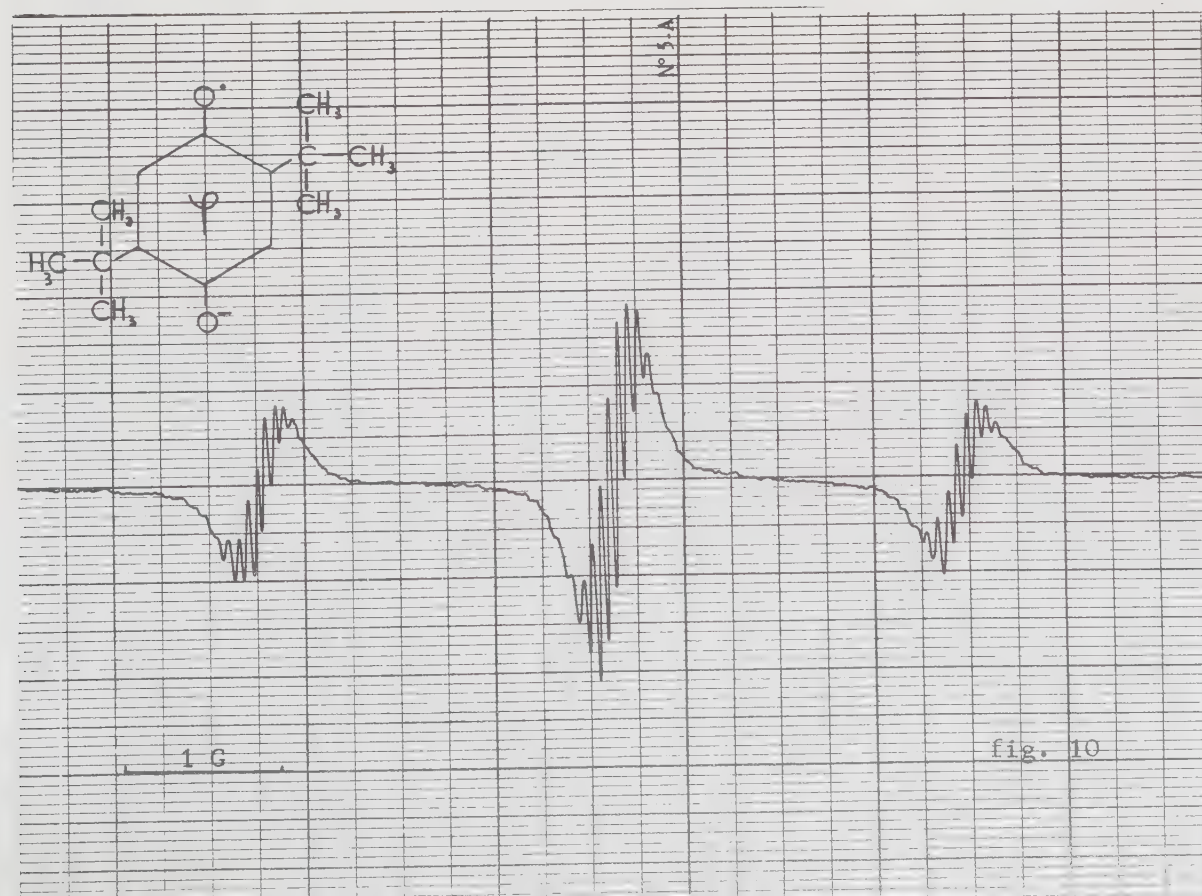
fig. 6



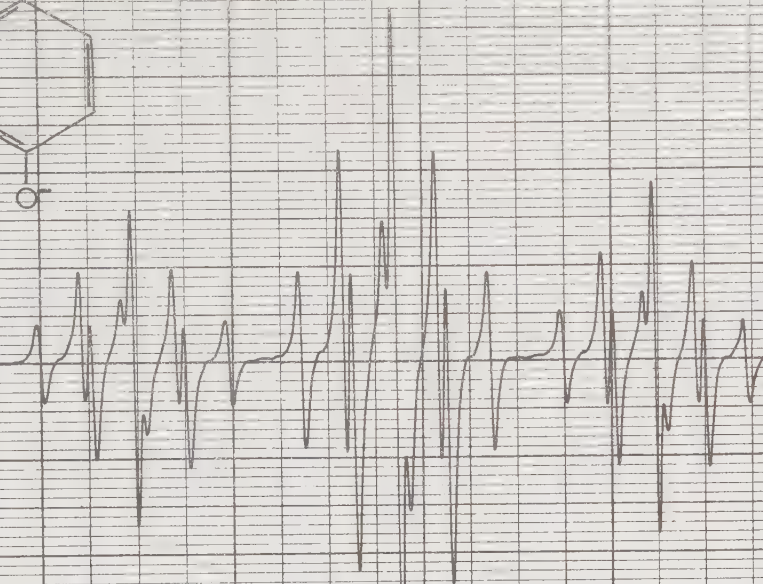
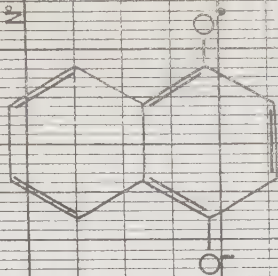
N.S.A.



N.S.A.



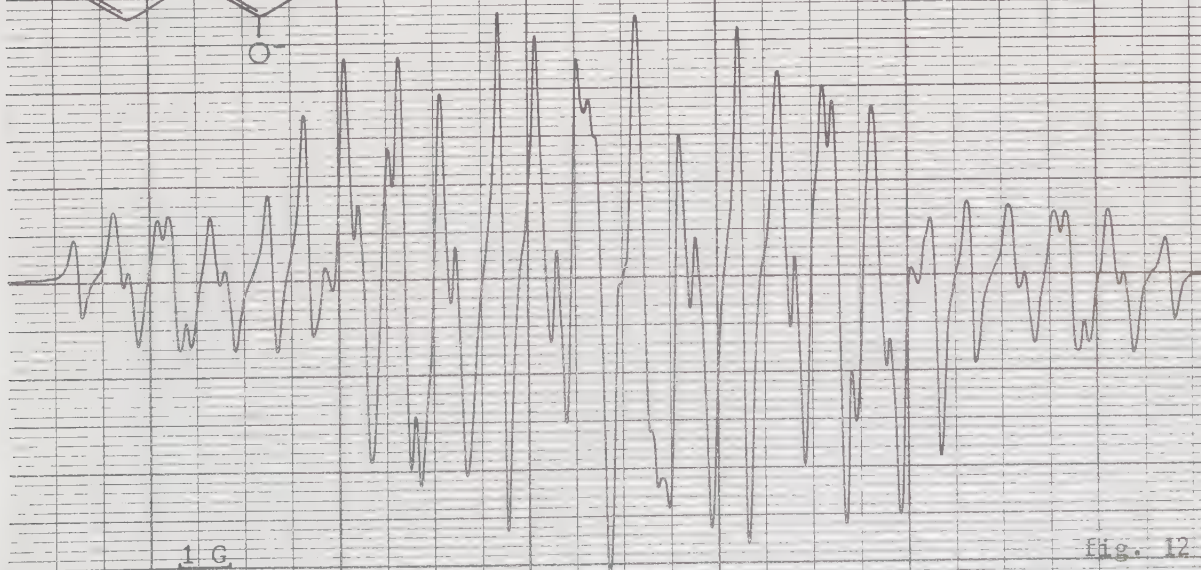
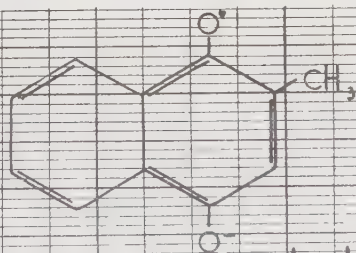
N° 5. A



1 G

fig. 11

N° 5. A



1 G

fig. 12

II - ETUDE DES SPECTRES ANOMIAUX OBTENUS LORS DE L'OXYDATION EN MILIEU BASIQUE DE L'HYDROQUINONE EN SOLUTION ALCOOLIQUE :

1°/ Conditions expérimentales :

Lorsque nous ajoutons à une solution d'hydroquinone dans l'alcool méthylique une solution de soude dans le même alcool nous voyons apparaître au bout d'une heure environ, entre les composantes du spectre de l'ion semiquinone, des raies supplémentaires (fig. 13).

Nous avons vérifié qu'il y a apparition d'un deuxième radical dont nous avons isolé le spectre (fig. 14).

Venkataraman et Fraenkel (11) signalent avoir observé la formation d'un radical complexe dans des conditions expérimentales analogues mais ne donnent aucun détail sur la forme de ce complexe.

Gutowsky et coll. (12) ont obtenu ce spectre en partant de différentes hydroquinones substituées.

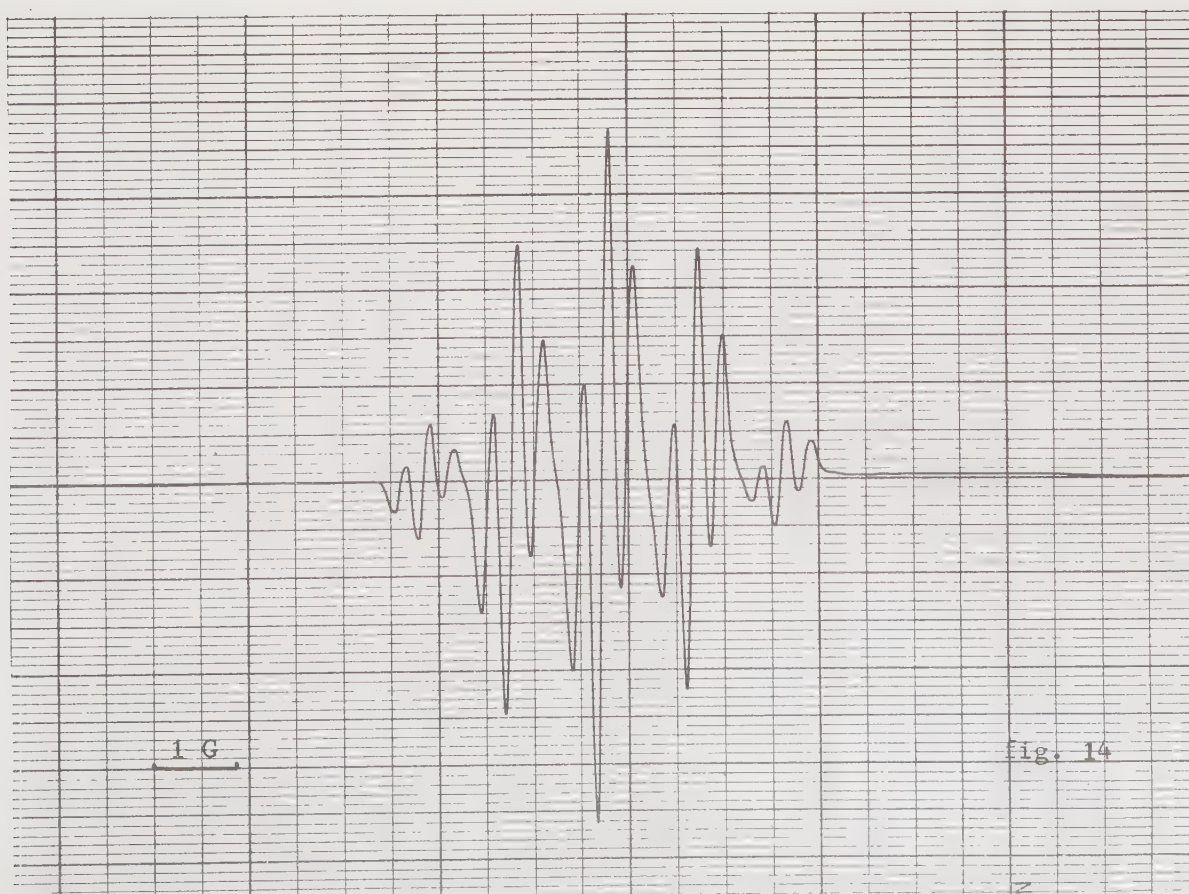
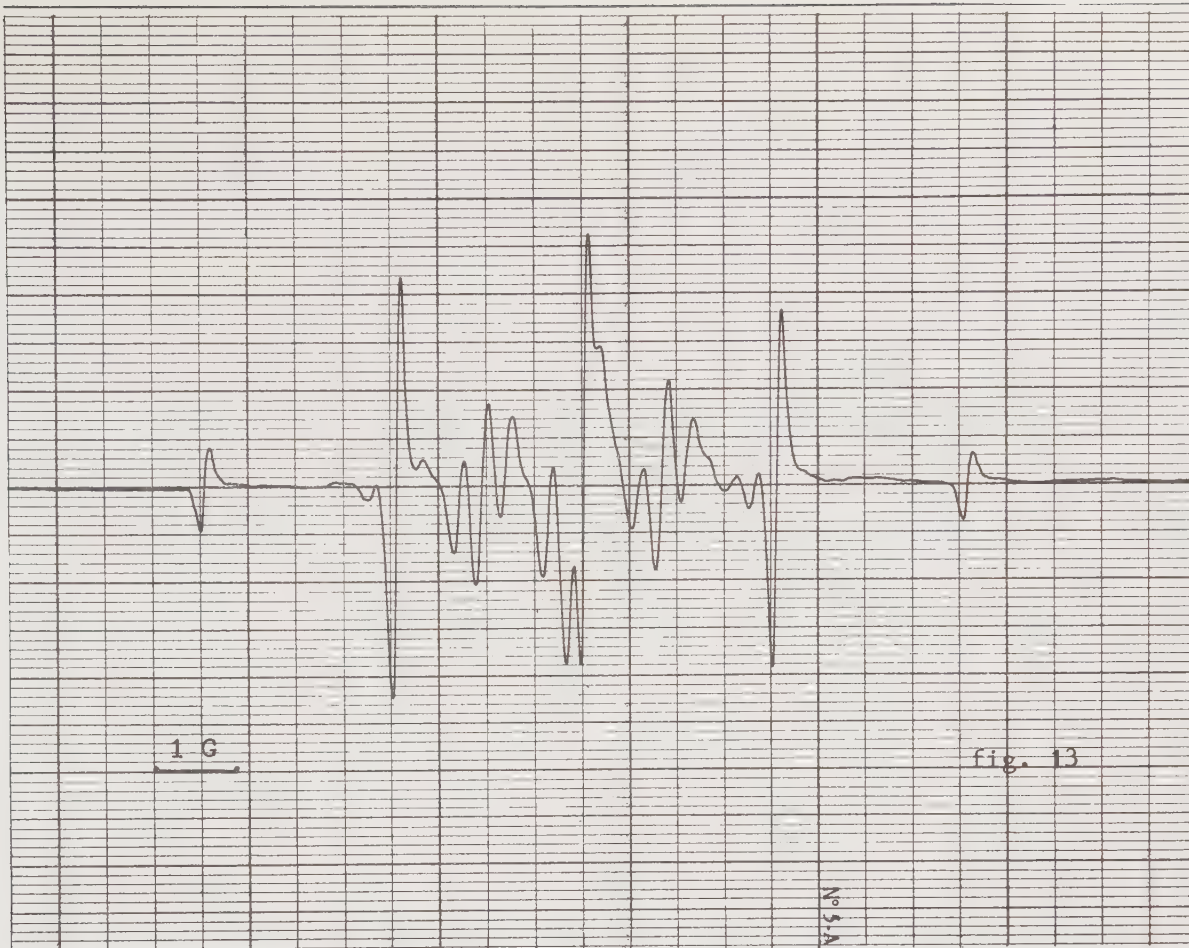
Avec les hydroquinones substituées suivantes 2-fluoro, 2,5-difluoro, 2-fluoro-5-bromo, 5-bromohydroquinone et hydroquinone ils arrivent après disparition du spectre propre à l'ion radicalique des semiquinones correspondantes, à un spectre identique à celui que nous avons observé.

Ce spectre à 15 raies peut être interprété par un schéma de décomposition hyperfine (fig. 15). En effet, d'une part les intensités relatives des 5 groupes de 3 raies sont dans les rapports $1 - 4 - 6 - 4 - 1$, l'électron non apparié est donc couplé à 4 protons équivalents. D'autre part, les intensités relatives des 3 raies de chaque groupe sont dans les rapports $1 - 2 - 1$, l'électron non apparié est également couplé à 2 autres protons équivalents avec une interaction plus faible.

Le spectre étant mal résolu nous avons mesuré la valeur des constantes de couplage en utilisant la méthode décrite dans la deu-

Spectre obtenu par oxydation de l'hydroquinone en milieu
fortement basique.

Même spectre après disparition du radical p-benzosemiquinone



Décomposition hyperfine d'un sous-niveau pour le radical inconnu

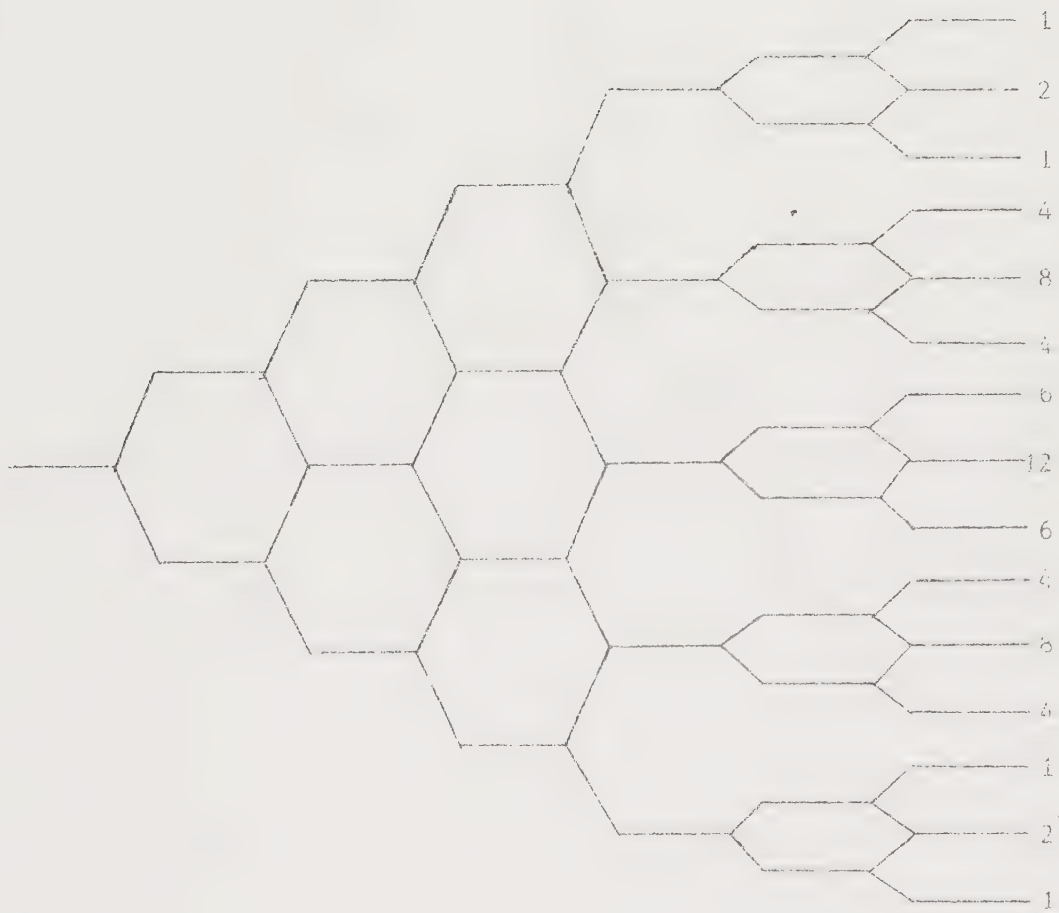


fig. 15

xième partie de ce mémoire.

Pour les quatre protons équivalents nous trouvons :

$$a_1 = 1,24 \pm 0,02 \text{ gauss}$$

Pour les deux autres protons équivalents :

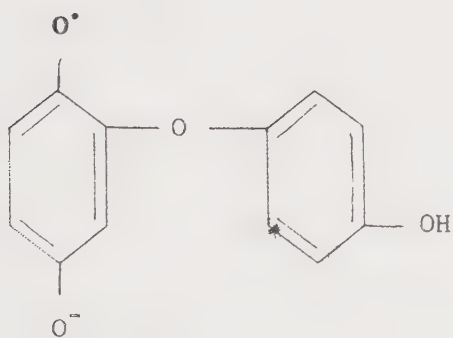
$$a_2 = 0,44 \pm 0,02 \text{ gauss}$$

Le facteur de décomposition spectroscopique du radical est égal à :

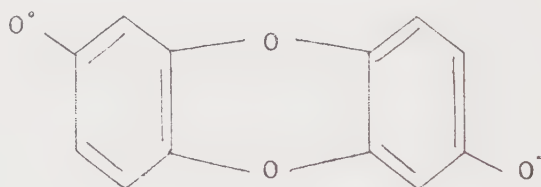
$$g = 2,0048 \pm 0,0001$$

Gutowsky (12) exclut la possibilité d'une substitution de groupement $-\text{OC}_2\text{H}_5$ sur la molécule du fait de la valeur relativement faible des constantes de couplage.

D'après lui, il y a formation d'un ion radicalique d'une des deux formes suivantes :



I

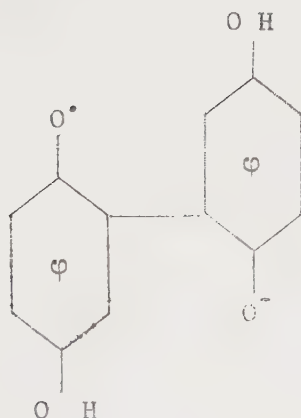


II

La forme I nous a paru peu probable du fait de l'absence de symétrie de la molécule incompatible avec le spectre symétrique observé.

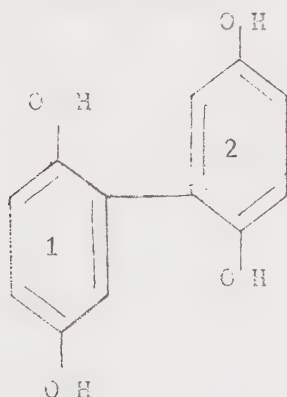
Il semble plus vraisemblable, s'il y a formation d'un dimère, d'envisager la formation de l'ion radicalique de la dihydroquinone que nous écrivions :

.../...



Pour vérifier cette hypothèse nous avons préparé la dihydroquinone en partant de la diméthoxyaniline. Par la méthode de Ullmann et Loerenthal (13) nous obtenons le tétraméthoxydiphényle. Par déméthylation en utilisant la méthode de Erdtman et coll. (14) nous obtenons la dihydroquinone.

2°/ Spectre de structure hyperfine de l'ion radicalique obtenu par oxydation de la dihydroquinone :



En solution alcoolique et en présence d'une base la dihydroquinone s'oxyde en passant par un stade radicalique.

Lorsque la base utilisée est la soude ou la potasse, le spectre de R. P. E. obtenu est un spectre complexe qui peut être interprété comme étant le résultat de la superposition des spectres de deux ions radicaliques différents (fig. 16)

.../...

L'un est le spectre très mal résolu de l'ion radicalique de la dihydroquinone, l'autre le spectre à 5 raies de l'ion semi-quinone. Ceci est évident du fait que le spectre enregistré n'est pas symétrique ; il est extrêmement rare que 2 ions radicaliques aient le même facteur de décomposition spectroscopique g et leur superposition sera donc nécessairement un spectre dissymétrique.

Dans ces conditions, le spectre obtenu est difficilement exploitable. Par contre, en oxydant la dihydroquinone en présence de baryte ou de chaux nous obtenons un spectre symétrique assez bien résolu (fig. 17).

Nous interprétons ce spectre en admettant que l'électron non apparié reste fortement, quoique inégalement, couplé aux 3 protons du cycle (1) et qu'il appaît un couplage plus faible avec les 3 protons du cycle (2), 2 d'entre eux étant équivalents.

Nous avons mesuré les constantes de couplage suivantes :

<u>Protons du cycle (1) :</u>	<u>Protons du cycle (2) :</u>
$2,81 \pm 0,001$ gauss	$0,52 \pm 0,01$ gauss
$2,40 \pm$ " "	$0,21 \pm$ " "
$1,93 \pm$ " "	$0,21 \pm$ " "

Le spectre n'étant pas entièrement résolu ces constantes de couplage ne peuvent être mesurées directement. Nous avons, pour obtenir la valeur des interactions, utilisé la méthode de mesure décrite dans la deuxième partie du mémoire. A partir du schéma de décomposition hyperfine (fig. 18) déduit du spectre expérimental et en nous donnant la largeur de raie expérimentale, nous traçons le spectre correspondant. La figure 19 représente ce spectre en excellent accord avec le spectre expérimental.

Le facteur de décomposition spectroscopique de ce radical a été mesuré :

$$g = 2,00545 \pm 0,00003$$

Spectre obtenu par oxydation de la dihydroquinone en présence de soude

Même spectre obtenu en présence de baryte.



fig. 16



fig. 17

Figure 18 : Position et intensités calculées des composantes du spectre de l'ion dihydrosemiquinone.

Figure 19 : Spectre correspondant.

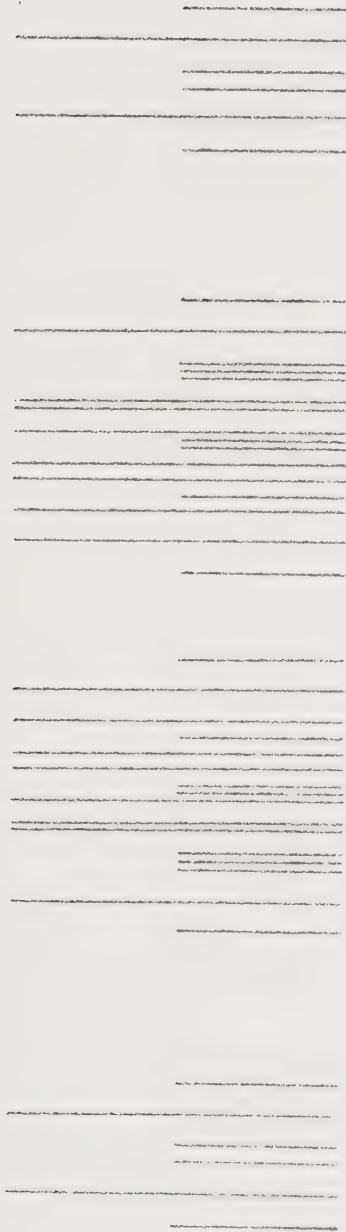


fig. 18

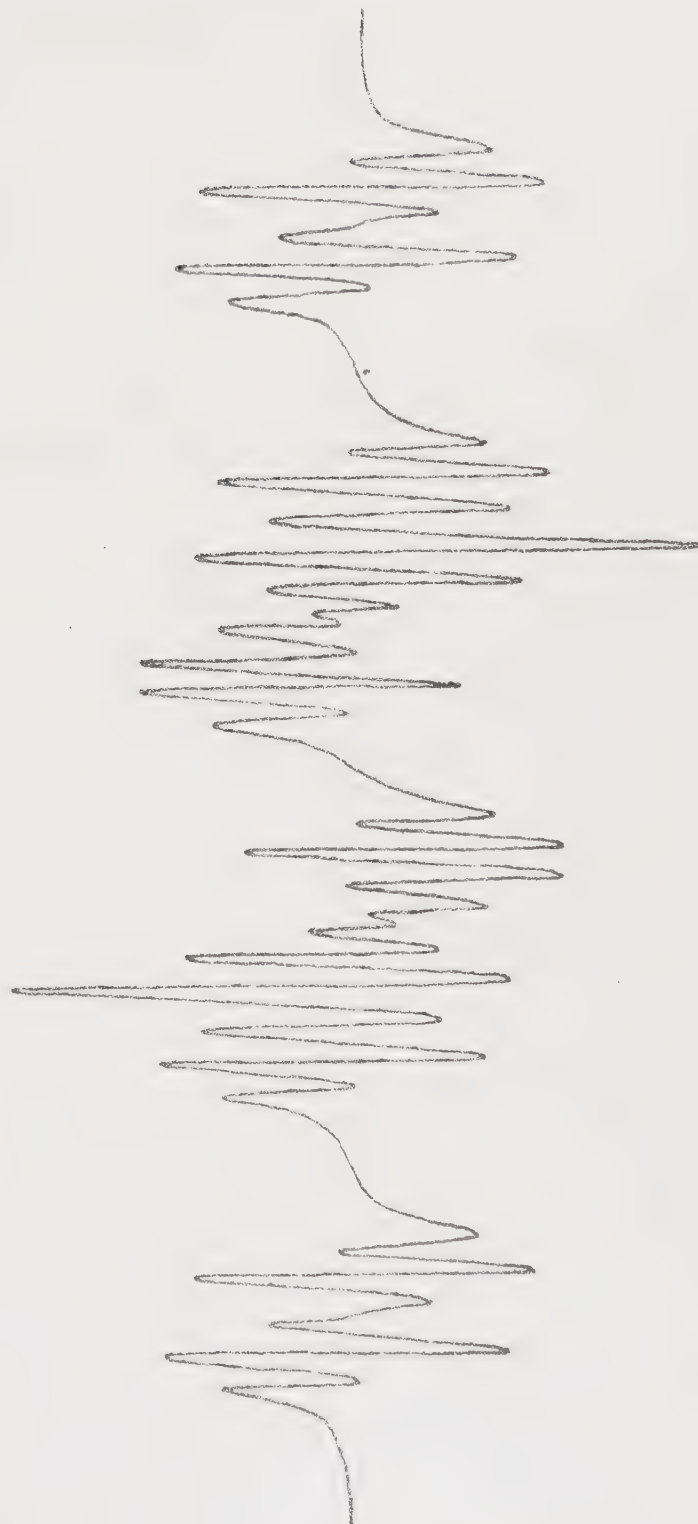


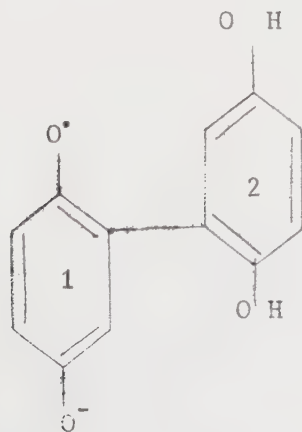
fig. 19

Stone et Maki (15) ont observé un spectre analogue à celui que nous donnons (fig. 16) dans des conditions expérimentales différentes (électro-réduction de la diquinone 10^{-3} M dans le diméthylsulfoxyde, sel de fond; perchlorate de tétra propyl ammonium 0,1 M).

Leur interprétation de ce spectre ne nous paraît pas satisfaisante car elle doit éliminer les deux raies extrêmes du spectre dites "d'origine inconnue" et qui font en réalité partie du spectre de l'ion semiquinone qu'il faut tout d'abord éliminer. Dans ces conditions les 3 autres raies du spectre de l'ion semiquinone sont interprétées comme faisant partie du spectre de l'ion radicalique de la diquinone ce qui conduit ces auteurs à des valeurs incorrectes des constantes de couplage.

Nous n'avons, d'autre part, jamais observé le spectre à huit raies d'intensité égale signalé par Reitz et Coll. (16). Nous pouvons dire avec certitude que dans le radical étudié l'électron non apparié reste fortement couplé aux protons d'un seul cycle, les constantes de couplage étant du même ordre de grandeur que celles de l'ion semiquinone qui sont de 2,368 gauss.

Nous pensons donc pouvoir écrire ainsi l'ion radicalique obtenu dans les conditions expérimentales décrites :



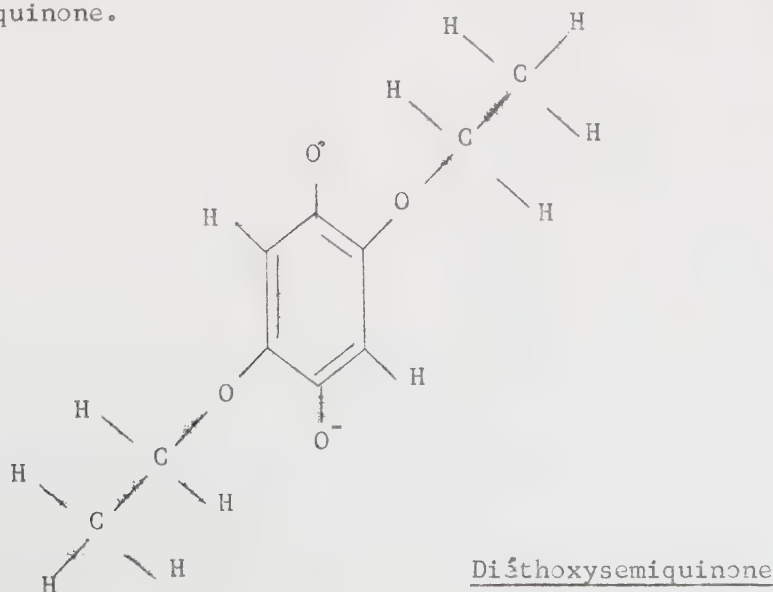
Toute autre représentation ferait, en effet, apparaître un élément de symétrie et les constantes de couplage de l'électron à deux protons symétriques seraient égales.

Nous voyons donc que l'hypothèse faite sur la formation d'un dimère lors de l'oxydation de l'hydroquinone en présence d'une base n'a pu être vérifiée. Néanmoins, cette étude de l'ion radicalique de la dihydroquinone nous a permis de donner un spectre correct de résonance paramagnétique électronique et les valeurs exactes des constantes de couplage de cet ion radicalique très difficile à observer du fait du peu de stabilité de la liaison C - C liant les deux cycles (17).

3°/ Identification des spectres secondaires :

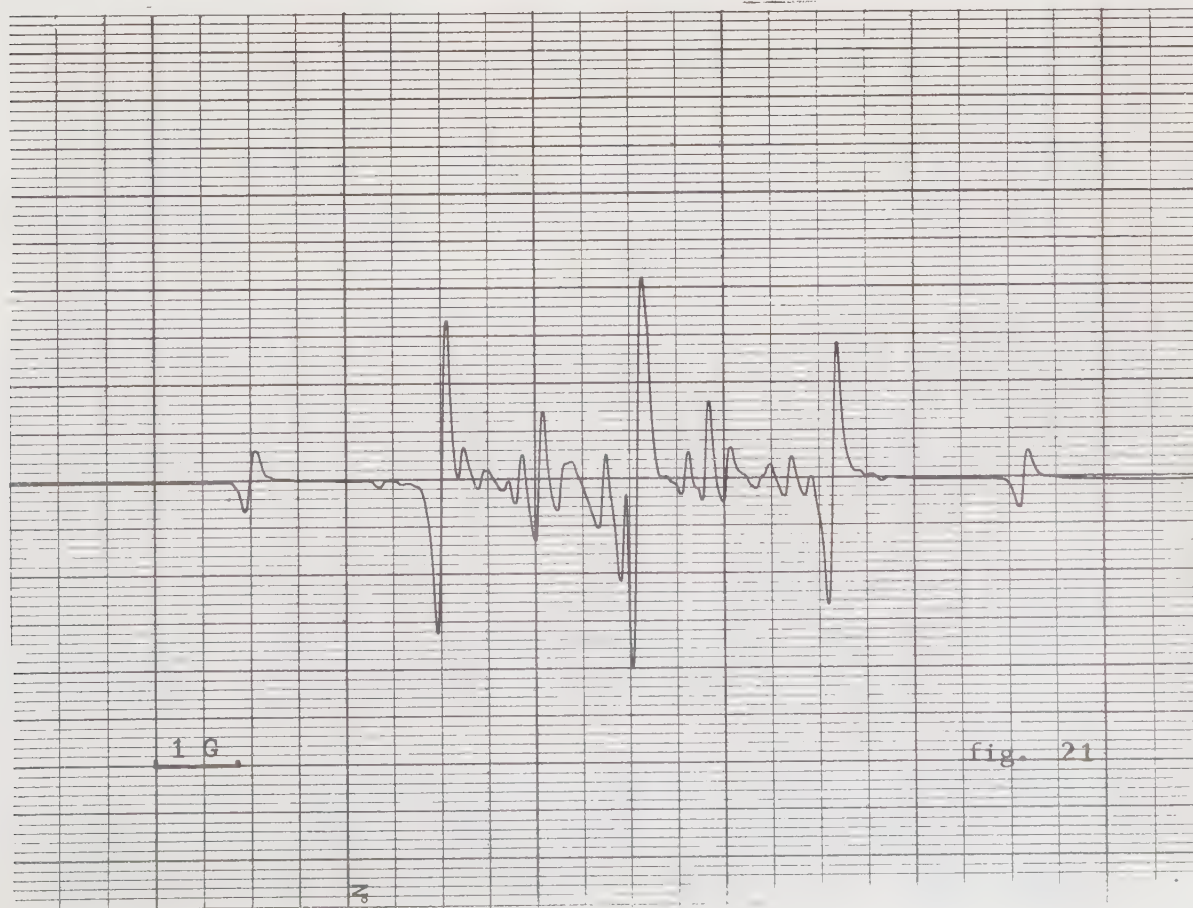
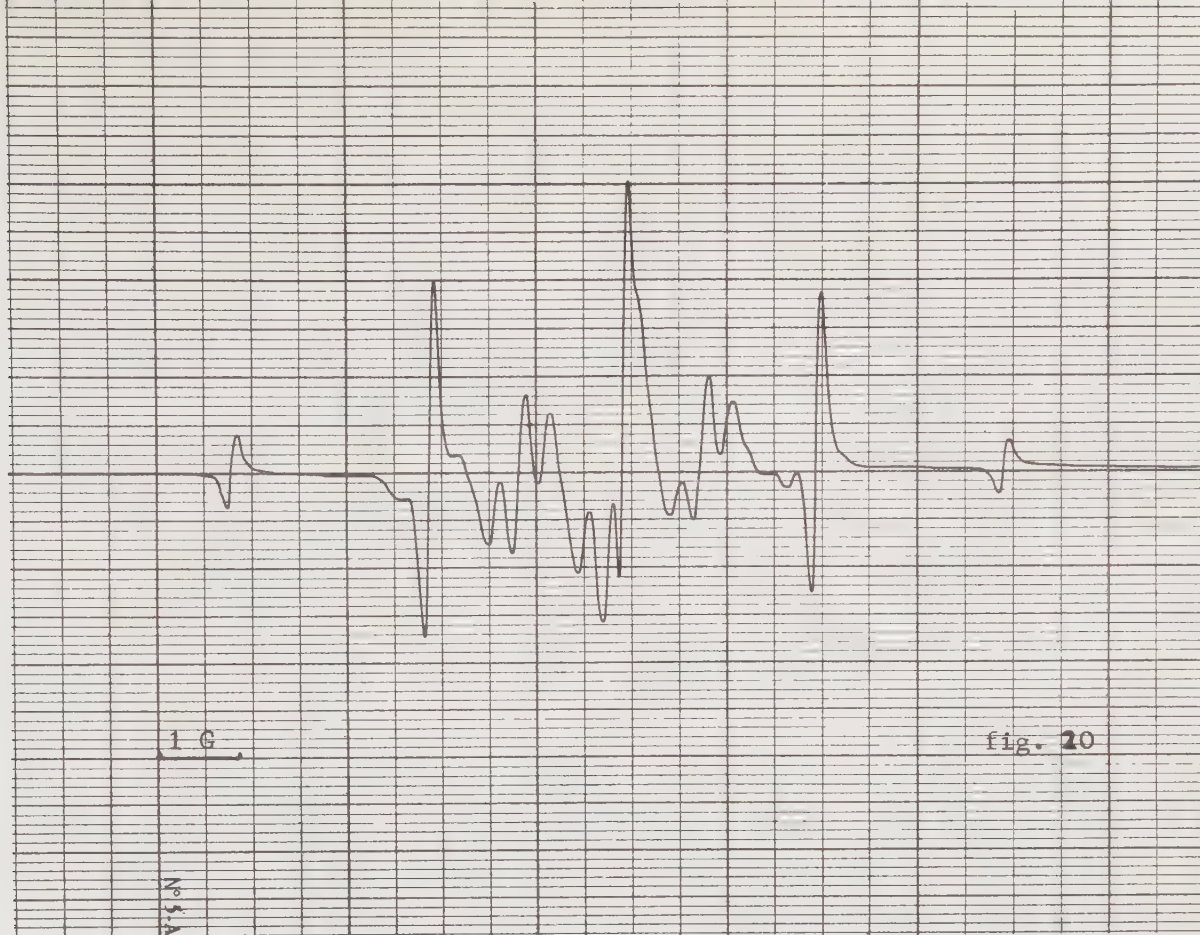
Nous avons donc rejeté notre première hypothèse et malgré les affirmations de Gutowsky qui excluait la possibilité d'une substitution de groupements alcoylés sur la molécule, nous avons repris l'étude des spectres secondaires obtenus en partant d'alcools différents.

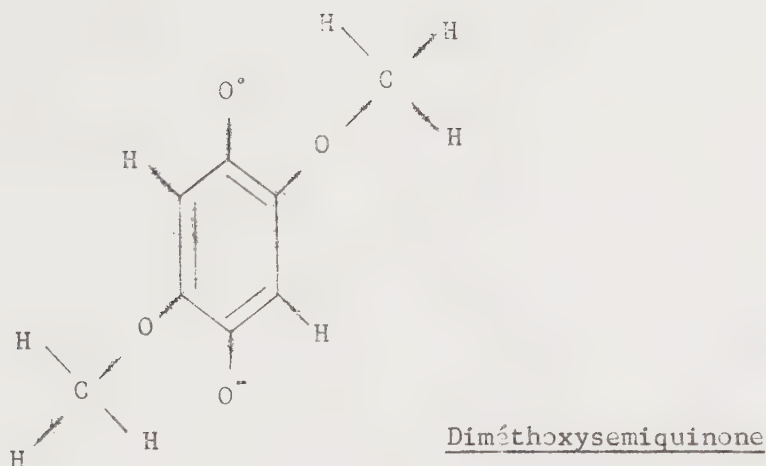
Les spectres obtenus en partant de l'alcool éthylique (fig. 20) et de l'alcool méthylique (fig. 21) sont différents. Il nous a alors été facile de vérifier que dans un cas nous obtenions l'ion radicalique 2,5-diéthoxysemiquinone, dans l'autre l'ion radicalique 2,5-diméthoxysemiquinone.



Spectre obtenu par oxydation de l'hydroquinone en solution dans l'alcool éthylique en présence de soude concentrée.

Même spectre dans l'alcool méthylique.





Reitz avait déjà identifié ces spectres (16) malheureusement dans sa publication ne figurait aucun enregistrement de spectre et il nous a été impossible d'effectuer un rapprochement entre notre étude et la sienne avant d'être parvenu au résultat final du travail.

En effet, d'après le spectre à 15 raies que nous obtenions nous cherchions un radical dont la molécule comportait 4 protons équivalents d'une part donnant un couplage fort et 2 autres protons équivalents d'autre part, donnant un couplage plus faible.

Les 4 protons des groupements CH_2 de la 2,5-diéthoxysemiquinone sont bien équivalents ainsi que les 2 protons du cycle, mais en plus nous avons 6 protons équivalents des groupements CH_3 . Or le couplage de l'électron avec ces derniers est très faible et a seulement pour effet d'élargir légèrement les raies de résonance.

Néanmoins, dans des conditions expérimentales particulières (échantillon très petit, faible puissance hyperfréquence, absence d'oxygène) nous avons pu mettre ce couplage en évidence.

Nous donnons (fig. 22) le spectre de l'ion 2,5-diéthoxysemiquinone obtenu dans des conditions normales, (fig. 23) le spectre montrant le couplage de l'électron avec les protons des groupements...

Spectre de l'ion 2,5-diéthoxysemiquinone : échantillon non désoxygéné

Même spectre après disparition de l'oxygène contenu dans l'échantillon

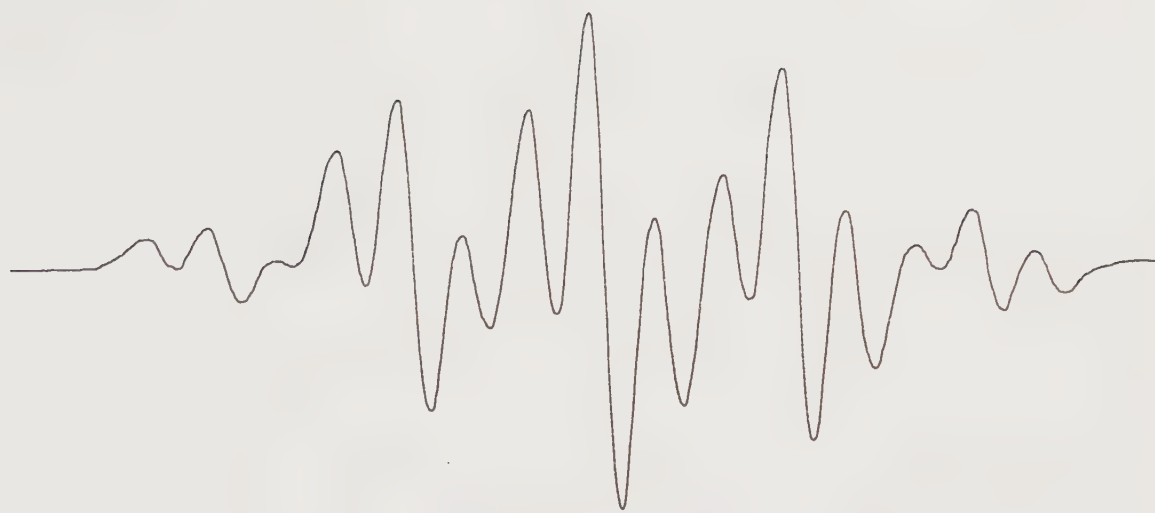


fig. 22

1 G

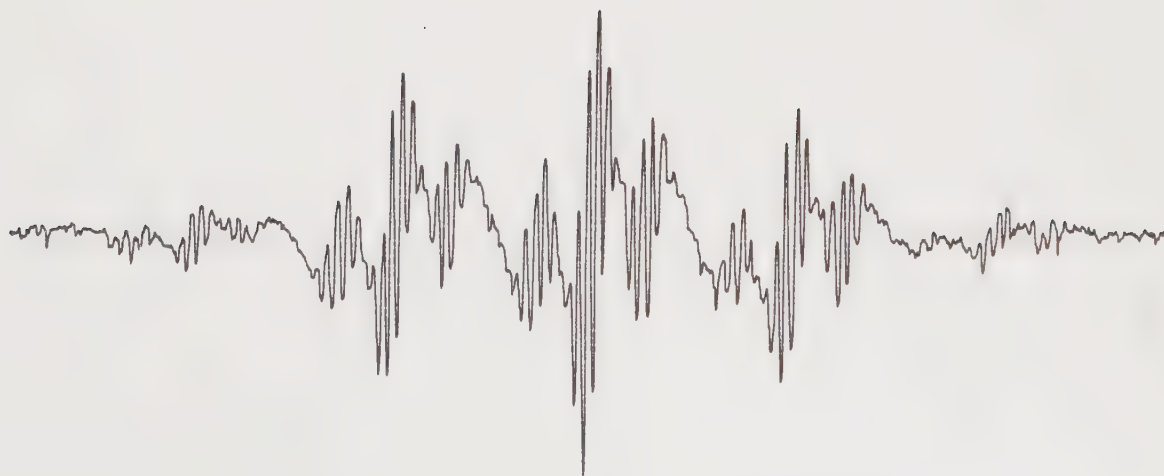


fig. 23

1 G

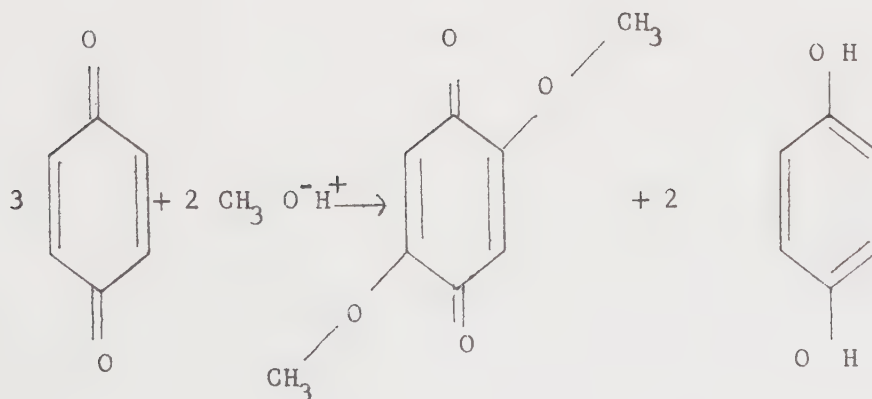
- $\text{CH}_3^\bullet$.

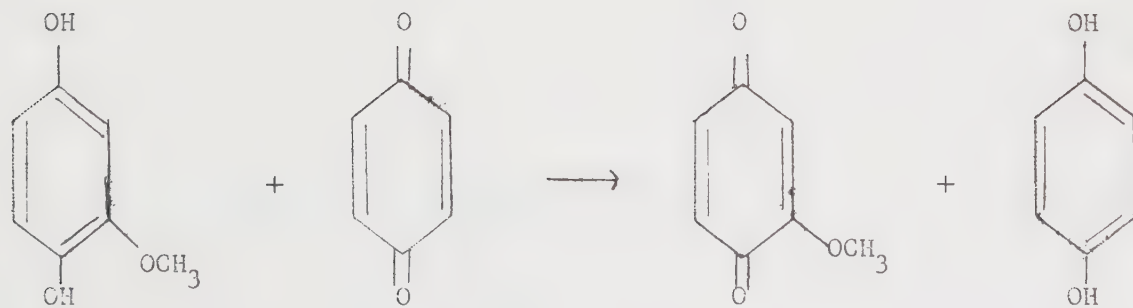
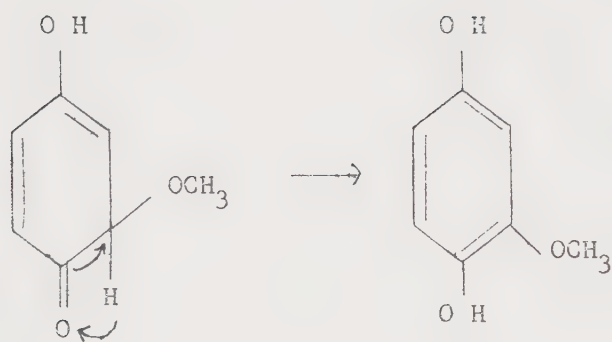
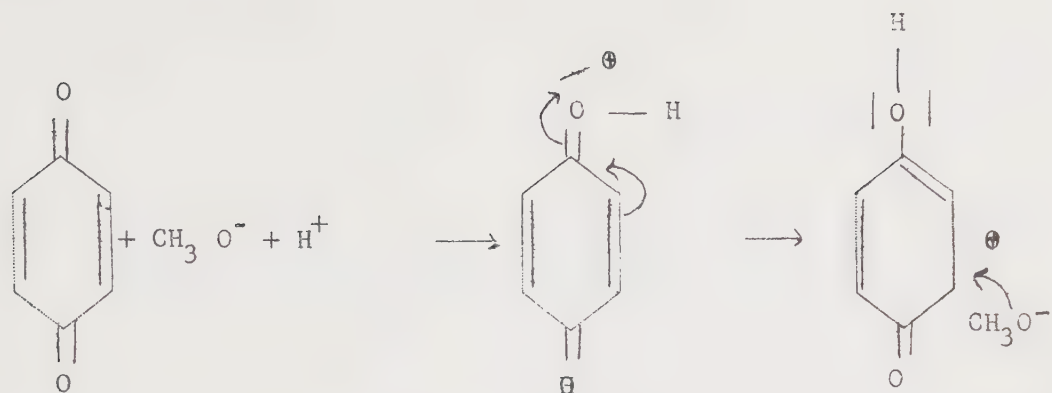
Pour ce dernier couplage nous avons mesuré :

écart hyperfin : 70 milligauss
 largeur de raie : 25 milligauss

Ce sont les raies les plus fines que nous ayons pu observer avec notre dispositif.

Ces fixations de groupements alcoyles sur les quinones sont connues (1) et sont classées comme addition 1,4 ; elles ont lieu en présence d'un déshydratant comme le chlorure de zinc. Elles ne peuvent se faire que sur les quinones, ce qui montre bien que même par oxydation en présence de soude des hydroquinones, le radical libre est le produit d'un équilibre quinone hydroquinone. Le processus d'addition pourrait être le suivant :





Au cours de cette étude qui n'a en définitive rien apporté de nouveau quant à la nature des radicaux obtenus nous avons observé un phénomène intéressant sur les ions radicaliques diéthoxy et diméthoxysemiquinone. Nous nous sommes aperçu que les interactions hyperfines ou "constantes de couplage" étaient très dépendantes du milieu.

III - ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INFLUENCE DU MILIEU SUR LA VARIATION ANORMALE DES INTERACTIONS HYPERFINES D'IONS RADICALIQUES :

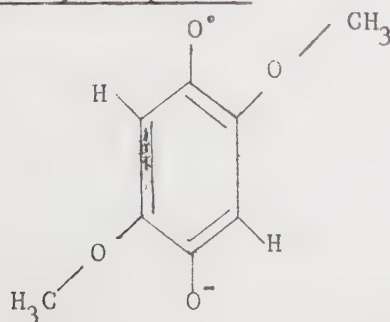
Reitz a identifié les spectres des ions radicaliques des produits d'addition obtenus par oxydation en milieu basique de l'hydroquinone en solution alcoolique, comme étant ceux de l'ion 2,5-diéthoxysemiquinone et 2,5-diméthoxysemiquinone lorsqu'on utilise respectivement l'alcool éthylique et l'alcool méthylique comme solvant.

Il signale avoir observé pour les spectres de ces ions de semiquinones substituées les mêmes écarts hyperfins que pour les spectres secondaires obtenus à partir de solutions d'hydroquinone dans les alcools correspondants en milieu basique concentré.

En fait, les interactions hyperfines varient dans de larges proportions en fonction de la nature et de la concentration de la base utilisée (18).

Nous avons préparé la diéthoxyhydroquinone et la diméthoxyhydroquinone par la méthode de Knoevenagel et Buckel (19). Les radicaux libres sont produits par mélange de 1 cm³ de solution de diéthoxyhydroquinone ou de diméthoxyhydroquinone M/100 et de 1 cm³ de solution de soude ou de potasse de concentration connue, le solvant utilisé étant respectivement l'alcool éthylique et l'alcool méthylique.

1°/ 2,5-Diméthoxysemiquinone :



L'électron non apparié est couplé, d'une part aux 6 protons équivalents des groupements $-OCH_3$ et d'autre part, aux 2 protons équivalents du cycle.

Le couplage a_1 avec les protons des groupements $-OCH_3$ étant supérieur au couplage a_2 avec les protons du cycle le spectre est formé de 7 groupes de raies, chacun d'eux étant divisé en 3 par le couplage avec les protons du cycle.

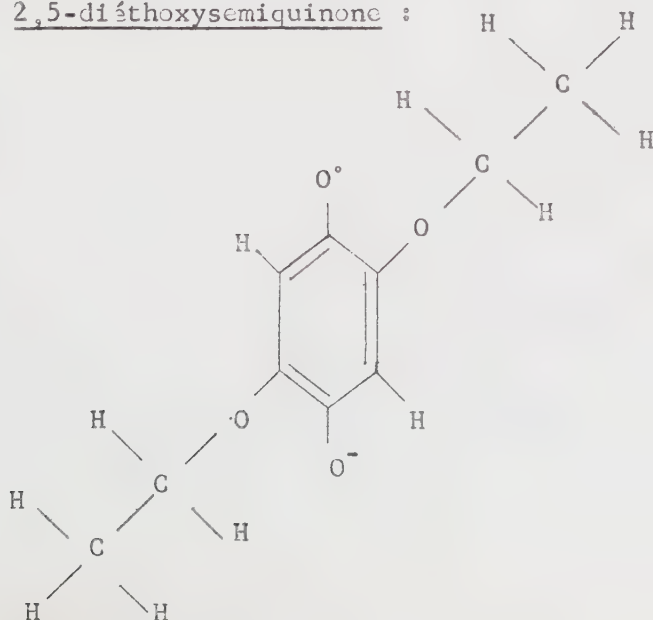
L'intensité relative des raies est la suivante :

1, 2, 1, 6, 12, 6, 15, 30, 15, 20, 40, 20, 15, 30, 15, etc...

La figure 24 représente la variation des interactions hyperfines a_1 et a_2 en fonction de la concentration en soude d'une part, et en potasse d'autre part.

A très faible concentration en base on obtient un spectre à 21 raies (fig. 25). Lorsque la concentration en base croît a_1 décroît a_2 croît, l'allure du spectre se modifie et la figure 26 montre le spectre obtenu avec une concentration en soude 4 M, a_1 est alors égale à $2 a_2$ d'où une superposition des raies extrêmes de chaque groupe et l'apparition d'un spectre à 15 raies d'intensité relative, 1, 2, 1 + 6, 12, 6 + 15, 30, 15 + 20, 40, 20 + 15, 30, etc...

2°/ 2,5-diéthoxysemiquinone :



.../...

2,5-diméthoxysemiquinone : variations des interactions hyperfines
 a_1 et a_2 en fonction de la concentration en soude et en potasse.

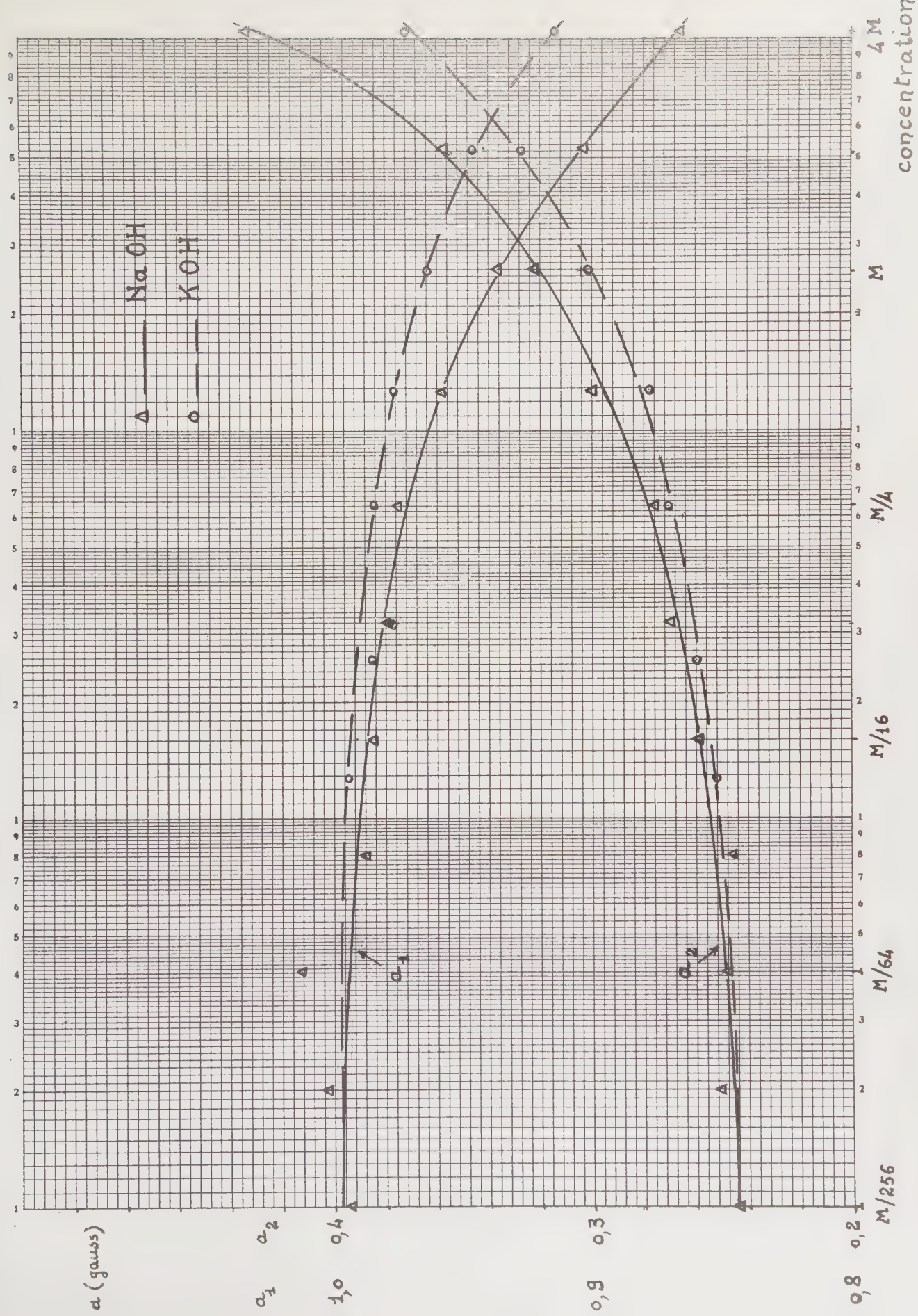


fig. 24

Spectre de l'ion 2,5-diméthoxysemiquinone : soude $\frac{\text{N}}{64}$

Même spectre soude 4 M.



fig. 25

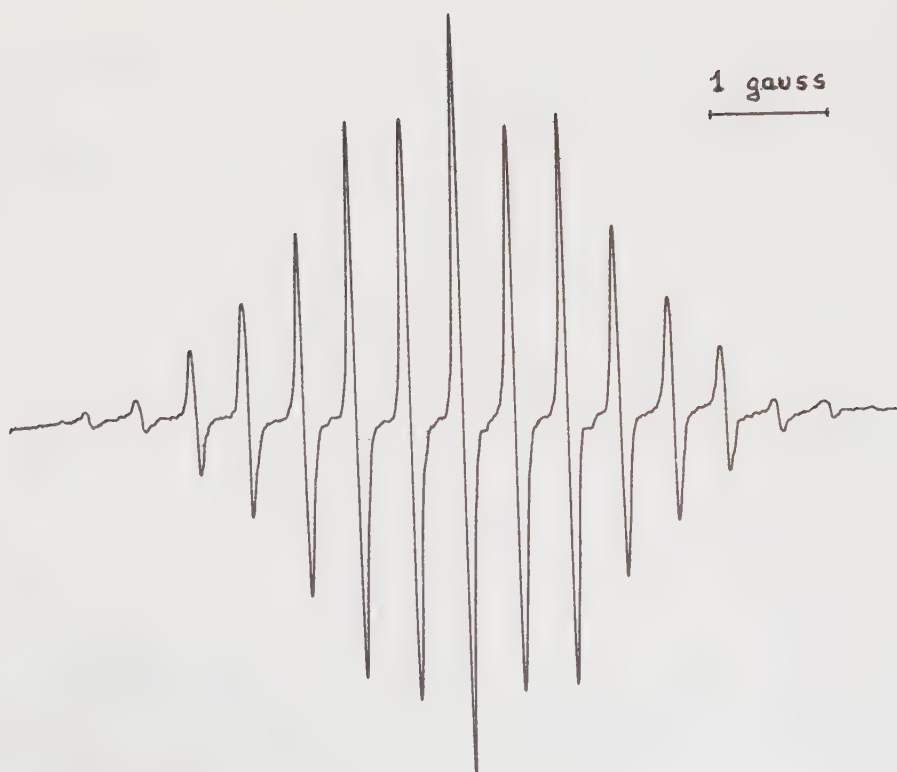


fig. 26

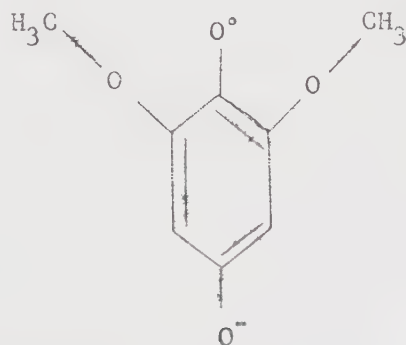
Le spectre (fig. 22 et 23) est formé de 5 groupes de 3 raies (interaction avec les 4 protons équivalents des groupements $-\text{CH}_2$ et avec les 2 protons équivalents du cycle). Le couplage très faible avec les 6 protons équivalents des groupements $-\text{CH}_3$ décompose chaque raie en 7 composantes. Ce dernier couplage, nous l'avons vu, n'est observable que dans des conditions particulières.

Nous ne pouvons mesurer facilement que la variation de l'interaction a avec les protons des groupes $-\text{CH}_2$. La figure 27 traduit ces variations en fonction de la concentration en soude et en potasse.

3°/ 2,6-diméthoxysemiquinone :

Après cette première étude nous avons pensé que les variations des interactions hyperfines des ions radicaliques 2,5-diéthoxy- et 2,5-diméthoxysemiquinone étaient liées à l'addition de type 1,4 de groupements alcoyles sur la benzosemiquinone en solution alcoolique et en présence d'une base.

Nous avons vu que les substituants $-\text{OC}_2\text{H}_5$ et $-\text{OCH}_3$ se placent en position 2,5. Si donc notre hypothèse était exacte nous ne devrions observer aucune variation des interactions hyperfines sur l'ion 2,6-diméthoxysemiquinone.



a) préparation :

Par la méthode de Chapman, Perkin et Robinson (20) nous obtenons le triméthoxybenzène à partir du pyrogallol. En utilisant ensuite la méthode de Will (21) nous obtenons la 2,6-diméthoxyquinone, qu'il suffit de réduire pour obtenir la 2,6-diméthoxyhydroquinone.

2,5-diéthoxysemiquinone : variations de l'interaction α en fonction de la concentration en soude et en potasse.

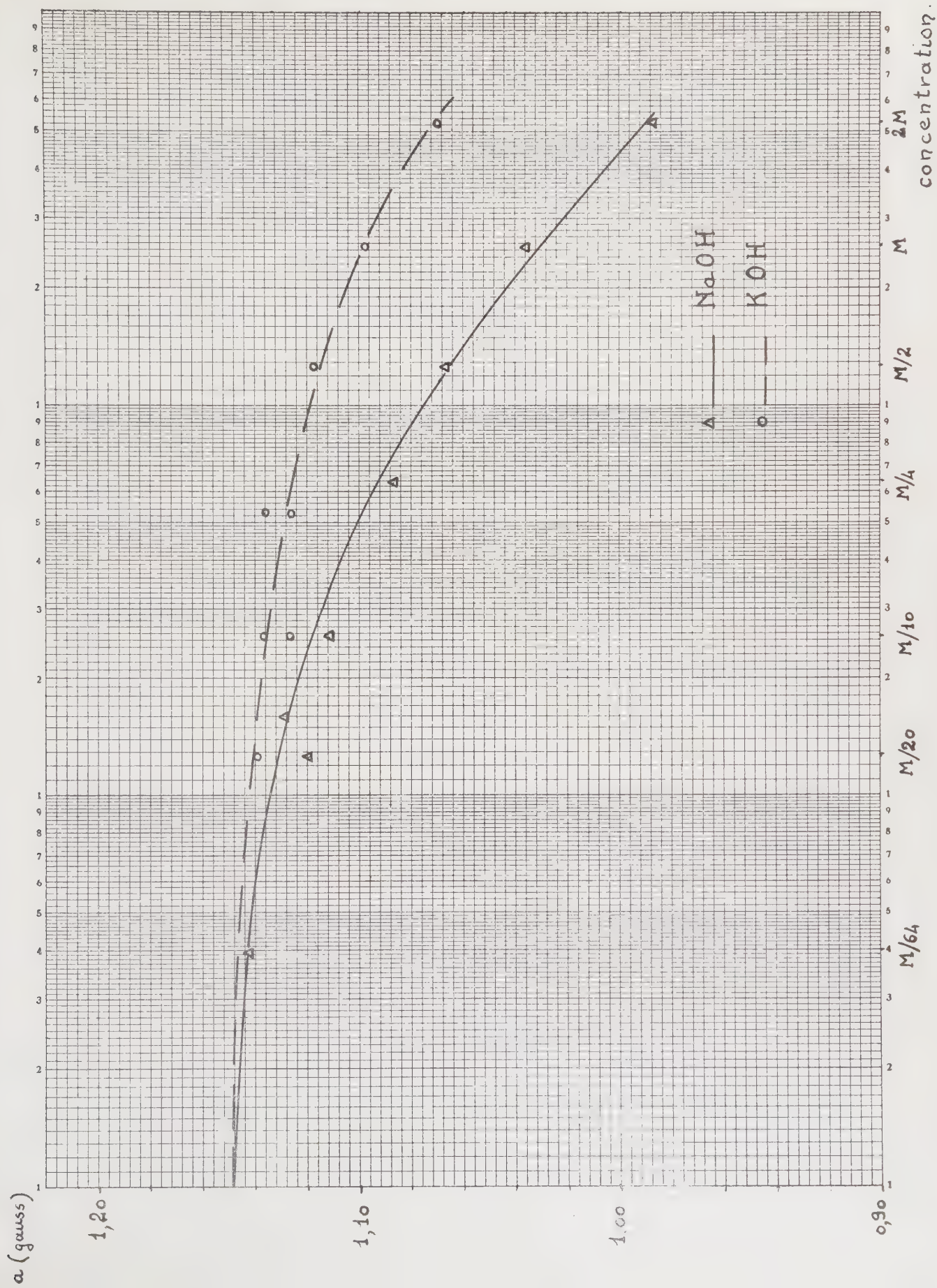


fig. 27

b/ spectres de R. P. E. de l'ion 2,6-diméthoxysemiquinone :

Comme précédemment l'échantillon est obtenu par mélange de 1 cm³ de solution de 2,6-diméthoxyhydroquinone M/100 et de 1 cm³ de solution de soude de concentration connue ; le solvant utilisé est l'alcool méthylique.

Avec une solution de soude de concentration 0,2 M nous obtenons un spectre à 11 raies (fig. 29.)

Le couplage a_2 avec les 2 protons équivalents du cycle est supérieur au couplage a_1 avec les 6 protons équivalents des groupes $-OCH_3$; il vaut exactement $2 a_1$. Le spectre est formé de 3 groupes de 7 raies soit 21 composantes. Nous n'en observons que 11 du fait de superpositions (fig. 28.)

Ceci est bien confirmé par la comparaison des intensités relatives théoriques et celles mesurées sur le spectre :

Intensités relatives théoriques	1	6	17	32	46	52	46	32	17	6	1
Intensités relatives mesurées.	1	5,2	15,6	29,3	46	52	46	30,5	15,6	5,2	1

Nous avons mesuré :

$$a_{OCH_3} = a_1 = 0,765 \text{ gauss}$$

$$a_H = a_2 = 1,530 \text{ gauss} = 2 a_1$$

avec une solution de soude 2 M, le spectre (fig. 30) est différent, il

Composition du spectre de l'ion 2,6-diméthoxysemiquinone

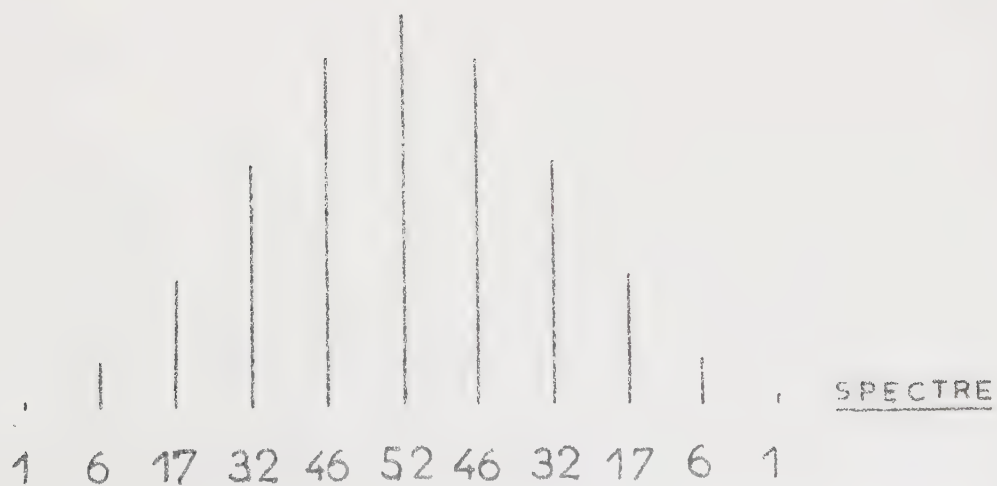
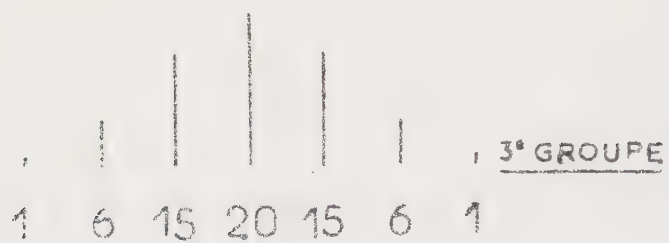
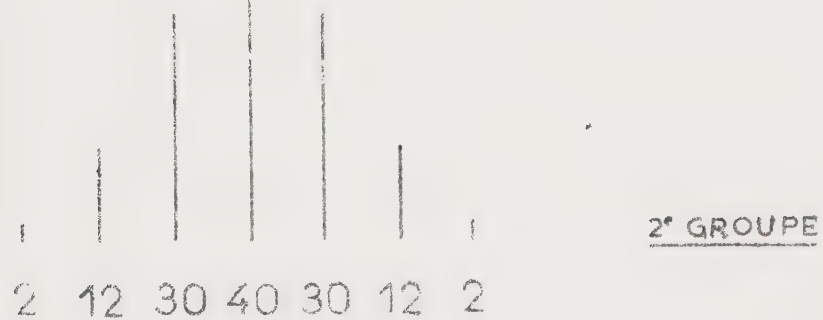


fig. 28

Spectre de l'ion 2,6-diméthoxysemiquinone : soude 0,2 M

Même spectre soude 2 M

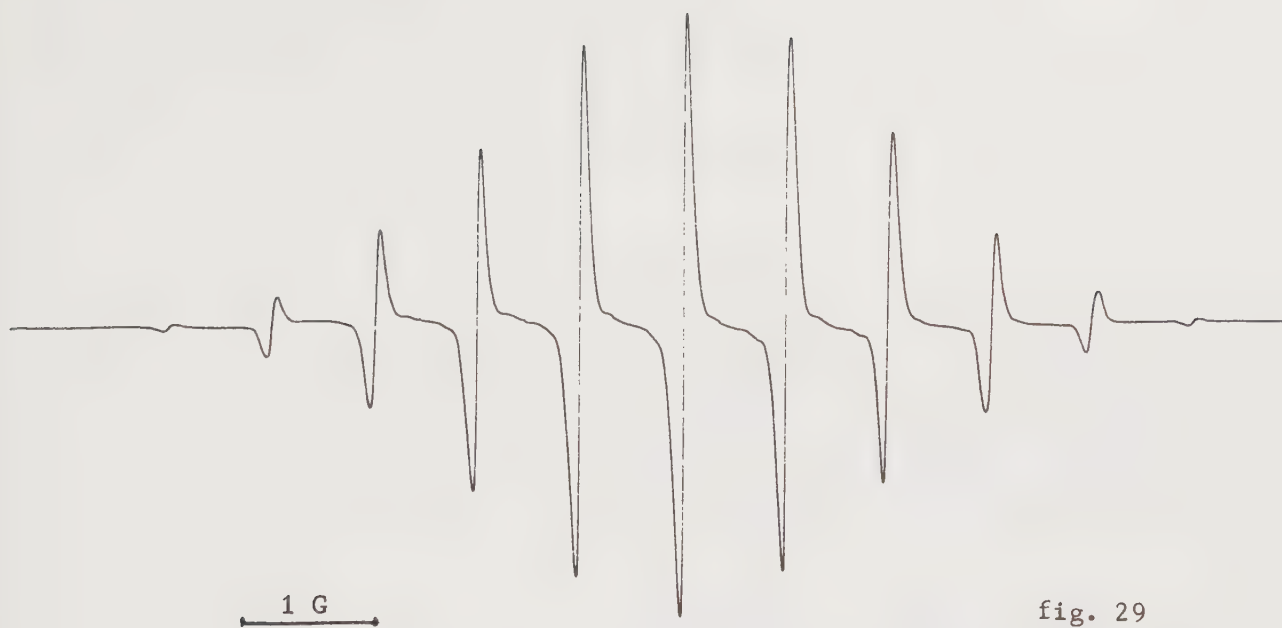


fig. 29

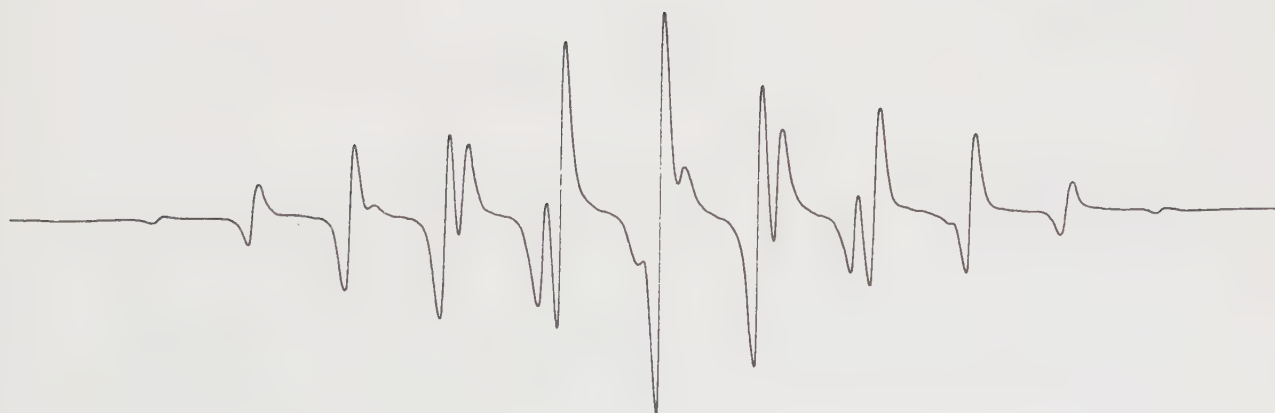


fig. 30

n'y a plus superposition de 5 composantes de chaque groupe avec 5 composantes du groupe suivant.

Nous avons mesuré :

$$a_{\text{OCH}_3} = a_1 = 0,726 \text{ gauss}$$

$$a_{\text{H}} = a_2 = 1,650 \text{ gauss}$$

Nous avons donc encore une variation des interactions avec le milieu. Il ne se confirme donc pas qu'il y ait une liaison entre le processus de variation des interactions hyperfines et l'addition de groupements alcoyles sur la benzosemiquinone en présence d'une base.

4°/ Variations comparées des interactions hyperfines a_1 et a_2 de l'ion 2,5-diméthoxysemiquinone en fonction de la nature des ions introduits dans la solution : effet de la température.

Pour les études qui suivent nous avons utilisé la 2,5-diméthoxyhydroquinone plutôt que la 2,5-diéthoxyhydroquinone, les mesures étant plus faciles à effectuer, les spectres étant bien résolus.

a/ étude dans l'alcool méthylique :

Nous avons repris l'étude précédente en ajoutant à la solution alcoolique de 2,5-diméthoxyhydroquinone non plus une solution de soude ou de potasse, mais différents méthoxydes.

C'est ainsi que nous avons tracé (fig. 31) les courbes donnant les variations des interactions a_1 et a_2 en fonction de la concentration en cations Na^+ , K^+ , Li^+ . Les radicaux libres sont produits comme précédemment par le mélange de 1 cm³ de solution alcoolique de diméthoxyhydroquinone M/100 et de 1 cm³ de solution alcoolique de méthoxyde de concentration variable.

La concentration en cations est rapportée au volume total, c'est à dire aux 2 cm³ du mélange. Nous remarquons une anomalie dans l'ordre de croissance des effets obtenus par rapport à l'ordre de

2,5-diméthoxysemiquinone : variations des interactions hyperfines
en fonction de la concentration en cations pour différents méthoxydes.

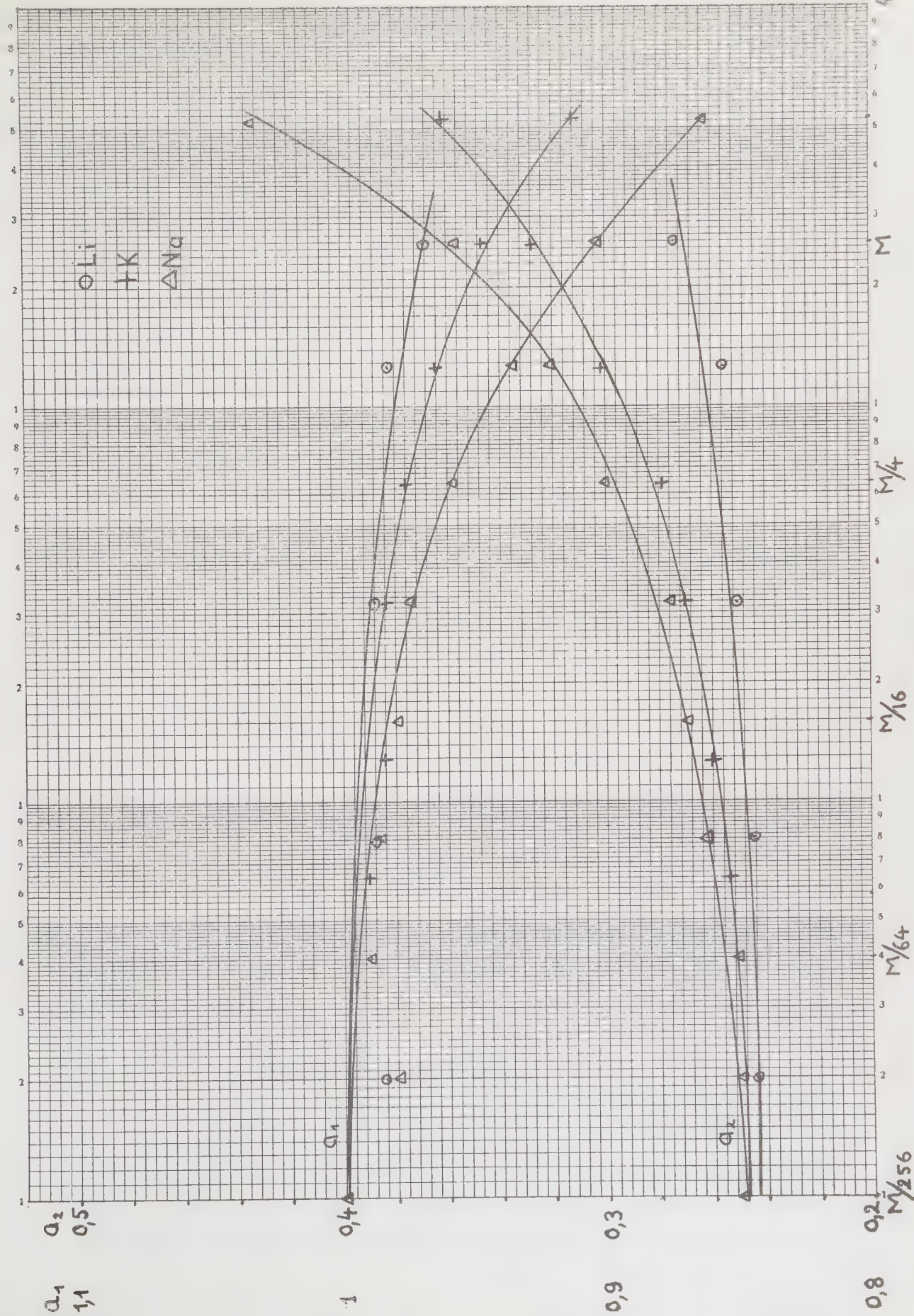


fig. 31

gros seur croissant du cation Li^+ , Na^+ , K^+

Nous avons pensé que les variations d'interactions hyperfines étaient liées à un effet de sel ; nous devons donc observer également une variation de ces interactions en remplaçant le méthoxyde de sodium par un sel de sodium.

Les mesures ont été effectuées de la façon suivante : 1 cm^3 d'une solution de 2,5-diméthoxyhydroquinone M/100 dans l'alcool méthylique est ajouté à 1 cm^3 d'une solution alcoolique d'acétate ou de perchlorate de sodium de concentration connue. Nous ajoutons ensuite 1 cm^3 d'une solution de soude M/50 afin d'obtenir la formation du radical. Il suffit ensuite de faire varier la concentration de la solution d'acétate ou de perchlorate de sodium.

Les résultats sont donnés figure 32 où nous reproduisons également la courbe obtenue en utilisant uniquement la soude dans l'alcool méthylique (cette courbe est identique à celle obtenue en utilisant le méthoxyde de sodium).

Les valeurs a_1 et a_2 obtenues en ajoutant des ions Na^+ au moyen de sels, diffèrent d'autant plus de celles obtenues en ajoutant des ions au moyen de la soude, que cette concentration en ions Na^+ est plus grande. Ceci paraît normal car la dissociation des sels à forte concentration dans l'alcool méthylique est assez faible.

Le perchlorate étant plus dissocié que l'acétate, la courbe correspondante se rapproche davantage de la courbe obtenue en utilisant la soude.

b/ dépendance de la température :

Nous avons observé une variation des interactions hyperfines a_1 et a_2 en fonction de la température. Un phénomène semblable a été observé par Forbes et Sullivan (22) sur le cation diméthoxydurène. Pour des températures comprises entre -40 et $+40^\circ\text{C}$ nous avons tracé (fig. 33), les courbes donnant la variation de a_1 pour dif-

2,5-diméthoxysemiquinone : variations des interactions hyperfines en fonction de la concentration en cations pour différents sels.

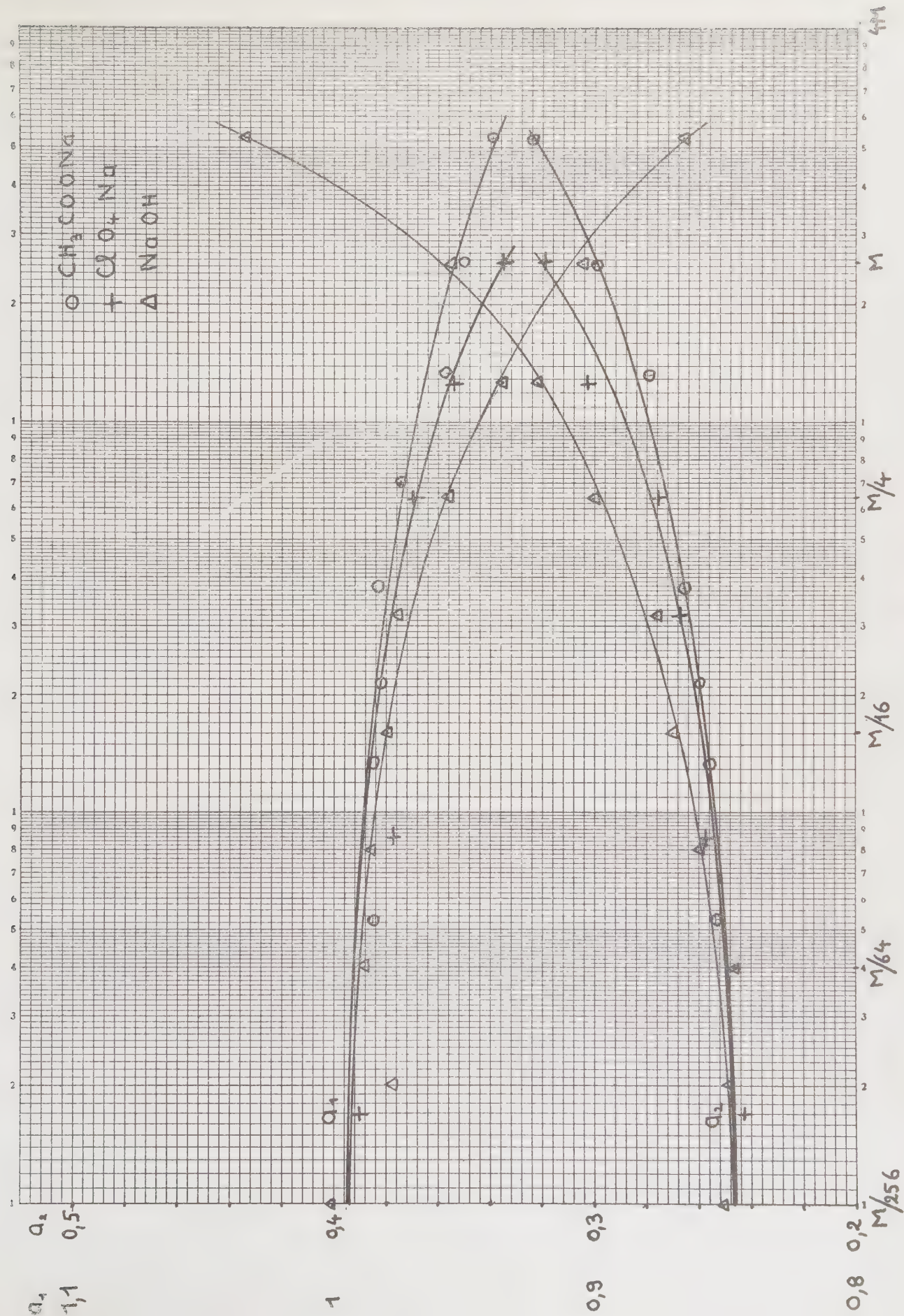


fig. 32

2,5-diméthoxysemiquinone : variations de l'interaction hyperfine a_1 en fonction de la température pour différentes concentrations en soude.

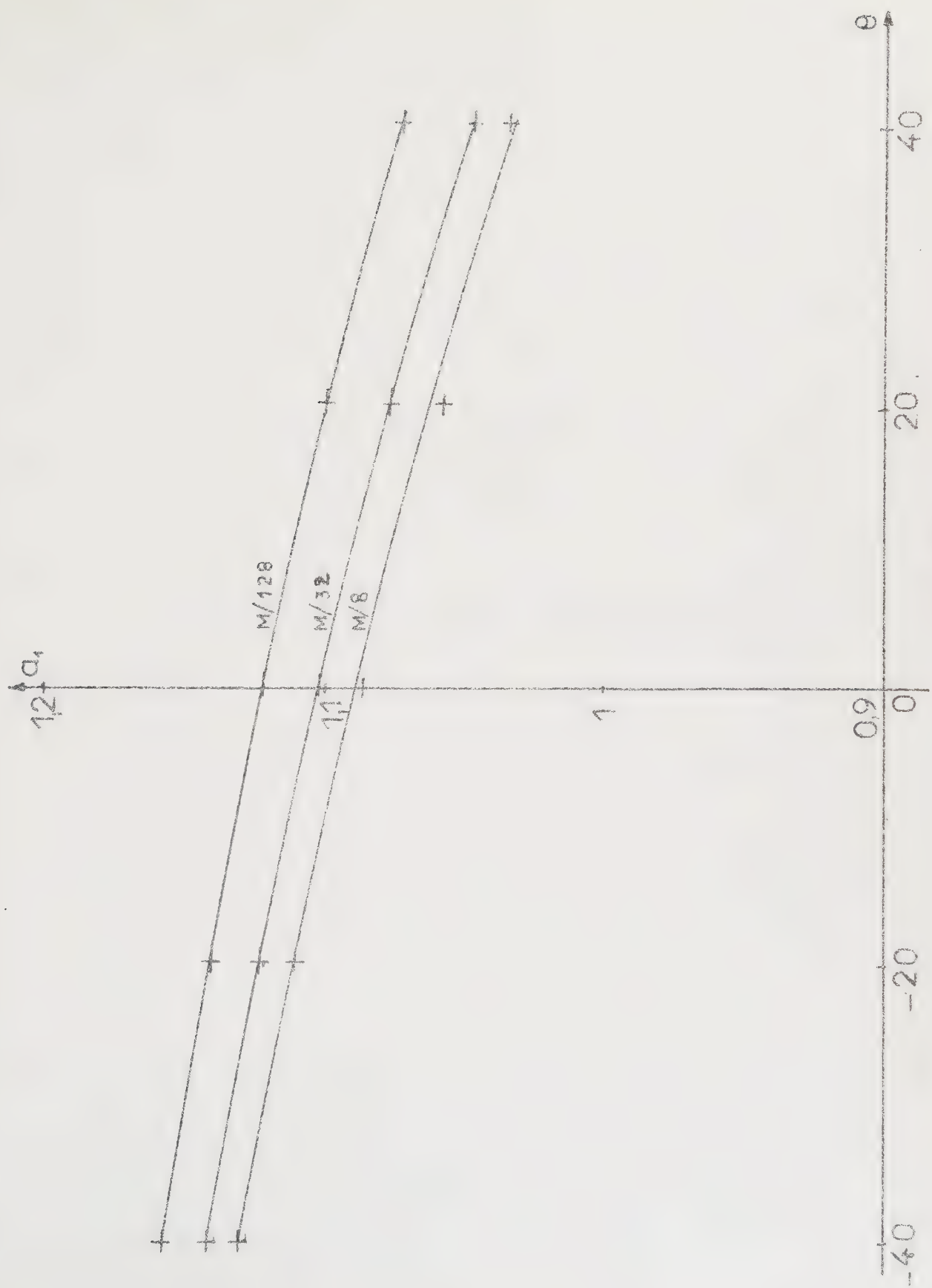


Fig. 33

férentes concentrations de méthoxyde. Ces courbes sont sensiblement parallèles.

5°/ Etude dans l'eau ; rôle du solvant :

a/ étude dans l'eau :

Dans l'alcool méthylique l'effet obtenu sur la variation des interactions hyperfines semble lié à la dissociation plus ou moins grande des sels à forte concentration. Les sels de sodium étant fortement dissociés dans l'eau nous avons utilisé ce solvant.

Aucune variation des interactions hyperfines n'est observée en fonction de la concentration en cation Na^+ que nous opérons à différentes concentrations en soude ou que nous ajoutons une solution saturée de chlorure de sodium.

Ce résultat nous a conduit à attribuer un rôle fondamental au solvant utilisé, donc à l'alcool méthylique dans les expériences précédentes.

b/ Rôle du solvant :

Nous avons pu mettre en évidence un rôle important du solvant par deux séries d'observation (23).

- si à une solution de 2,5-diéthoxyhydroquinone dans l'alcool méthylique nous ajoutons une solution de soude dans l'alcool méthylique également, le spectre enregistré est celui de l'ion 2,5-diméthoxysemiquinone. Il y a donc eu substitution des groupements $-\text{OC}_2\text{H}_5$ par des groupements $-\text{OCH}_3$ de $\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+$
- si à une solution de 2,5-diméthoxyhydroquinone dans le tétradéutéro-méthanol (CD_3OD) nous ajoutons une solution de soude dans le tétradéutérométhanol, le spectre enregistré est celui de l'ion 2,5-diméthoxysemiquinone où les groupements $-\text{OCD}_3$ ont été substitués aux groupements $-\text{OCH}_3$. Ce spectre (fig. 34) est très différent de celui de l'ion diméthoxysemiquinone obtenu dans les mêmes conditions (fig. 35) dans l'alcool méthylique.

Spectre de l'ion 2,5-diméthoxysemiquinone dans CD_3OD

Même spectre dans CH_3OH .

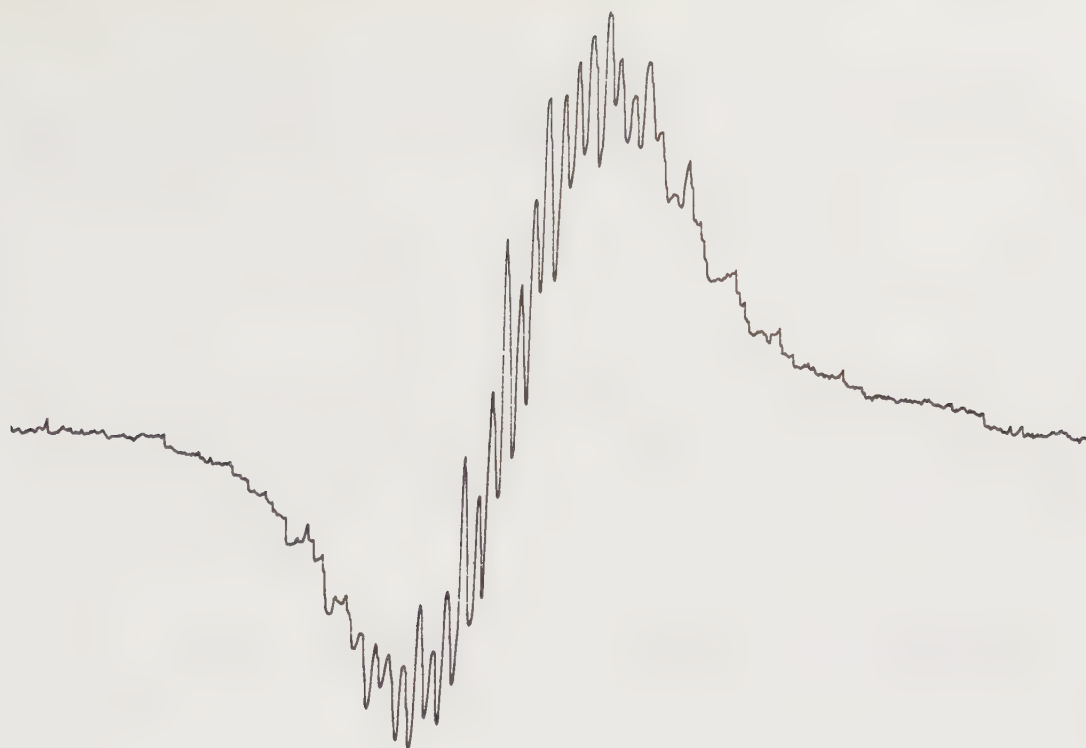


fig. 34

1 G.



fig. 35

1 G.

Le noyau de deutérium a un spin égal à 1 et un moment magnétique de 0,857 magnéton nucléaire, l'interaction est plus faible qu'avec le proton :

$$\frac{a_{\text{OCH}_3}}{a_{\text{OCD}_3}} = 6,6$$

L'électron non apparié est couplé d'une part aux 6 noyaux de deutérium (couplage a_1) et d'autre part aux 2 protons du cycle (couplage a_2). Comme a_1 est supérieur à a_2 le spectre est formé de $2nI + 1 = 13$ groupes de 3 raies.

Pour une concentration en soude M/4 nous avons mesuré :

$$a_1 \neq 0,120 \text{ gauss}$$

$$a_2 \neq 0,050 \text{ gauss}$$

Après cette étude nous avons pensé qu'il était logique de faire un rapprochement entre les variations des interactions hyperfines des ions radicaliques 2,5 ou 2,6-diméthoxysemiquinone et l'échange chimique que nous avons mis en évidence et qui serait caractérisé par une vitesse d'échange dépendante du milieu.

En fait comme nous allons le voir cette hypothèse ne peut pas être retenue.

Par extrapolation nous appelons constantes de couplage la valeur des interactions hyperfines obtenue pour une concentration en cation nulle.

C'est ainsi que pour la 2,5-diméthoxysemiquinone nous trouvons :

$$a_1 = 0,997 \text{ gauss}$$

$$a_2 = 0,244 \text{ gauss}$$

.../...

valeurs qui correspondent d'ailleurs à celles mesurées en utilisant l'eau comme solvant.

Or ces résultats sont en contradiction avec ceux donnés par Piette (3) ; il mesure pour la 2,5-diméthoxysemiquinone $a_1 = a_2 = 0,8$ gauss en opérant par électroréduction de la 2,5-diméthoxyquinone.

Afin de voir si le fait d'opérer avec une méthode différente pour obtenir ces radicaux libres pouvait entraîner un écart aussi important sur les résultats obtenus nous avons repris l'étude de la 2,5-diméthoxyquinone par électroréduction.

6°/ Etude par électroréduction de l'ion 2,5-diméthoxysemiquinone :
solvants protiques et aprotiques :

La méthode utilisée par Piette est la suivante :

- une solution 10^{-3} M de diméthoxyquinone, contenant 0,1 M de perchlorate de tétraéthylammonium dans le diméthylformamide (D. M. F.) est désoxygénée par passage d'un courant d'azote.

Les radicaux sont produits par réduction électrolytique sur une électrode de mercure placée dans la cavité hyperfréquence, l'anode est une électrode au calomel, la référence étant assurée par une seconde électrode au calomel placée près de la cathode.

En utilisant une cellule Varian V 4556 et dans les mêmes conditions expérimentales nous avons obtenu le même spectre à 9 raies (fig. 36.) Les intensités relatives sont celles théoriquement prévues lorsque l'électron non apparié est couplé à 8 protons équivalents, nous avons donc bien dans ces conditions $a_1 = a_2 = a$.

Nous trouvons par contre, pour la valeur de cette interaction $a = 0,723$ gauss au lieu de 0,8 gauss donnée par Piette.

La même étude faite en utilisant, non plus le D. M. F., mais le formamide comme solvant conduit à un spectre à 21 raies, identique à celui que nous observons dans l'alcool méthylique pour une faible
.../...

concentration en soude et par oxydation à l'air.

En opérant toujours par électroréduction nous avons utilisé différents solvants qui peuvent être classés en deux colonnes suivant que le spectre obtenu comporte 21 ou 9 composantes.

Solvants donnant un spectre à 21 composantes	Solvants donnant un spectre à 9 composantes
eau	diméthylformamide (DMF)
alcool méthylique	diméthylsulfoxyde (DMSO)
formamide	diméthylacétamide
	nitrobenzène

On reconnaît dans cette classification :

- dans la colonne de gauche des solvants dits protiques ;
- dans la colonne de droite des solvants dits aprotiques.

Cette classification est aujourd'hui classique depuis les travaux de Parker (24) et de Mademoiselle Tchoubar (25). La distinction entre solvant protique et aprotique réside dans la possibilité qu'ont ces solvants de disposer ou de ne pas disposer d'atomes d'hydrogène susceptibles de participer à des liaisons hydrogène (26).

Nous avons également utilisé différents sels de fond ; les valeurs des interactions hyperfines dans un solvant donné sont les mêmes que, nous utilisions, le perchlorate de tétraéthylammonium, les perchlorates de sodium, de potassium ou de lithium. Les résultats dans les solvants aprotiques ne dépendent pas de la concentration en sel de fond.

Nous nous sommes demandé si la méthode d'électroréduction utilisée n'était pas à la base des différences importantes observées

sur la valeur des interactions hyperfines ; nous avons alors opéré par oxydation d'une solution de 2,5-diméthoxyhydroquinone en milieu basique dans le D. M. F.. La soude n'étant pas soluble dans ce solvant nous avons utilisé une solution de soude dans le formamide.

L'échantillon est obtenu par addition de trois gouttes de soude M dans 1 cm³ de solution de diméthoxyhydroquinone M/100. Le spectre (fig. 37) est alors très différent de celui obtenu dans l'alcool méthylique et par contre très voisin de celui obtenu par électroréduction dans le même solvant, la différence tient au fait que nous avons un mélange des solvants des deux types précédemment définis.

Par mélange de formamide et de D. M. F. nous avons, par électroréduction, obtenu tous les spectres intermédiaires entre le spectre à 21 composantes et le spectre à 9 composantes. Nous donnons (fig. 38) le spectre obtenu par mélange de 1 cm³ de D. M. F. avec 1 cm³ de formamide : ce spectre à 15 composantes ($a_1 = 2 a_2$), il est identique à celui que nous avons obtenu dans l'alcool méthylique pour une forte concentration en méthoxyde de sodium. La figure 39 représente le spectre obtenu par mélange de 1 cm³ de D. M. F. avec 6 cm³ de formamide : il est intermédiaire entre le spectre à 21 composantes obtenu dans le formamide et le spectre à 15 composantes obtenu dans les conditions ci-dessus.

Cette série de mesures montre bien que seule intervient, dans les phénomènes physiques observés, l'aptitude du solvant à disposer ou non d'atomes d'hydrogène pouvant contribuer à la formation de liaisons hydrogène .

Spectre obtenu par électroréduction de la 2,5-diméthoxyquinone
dans le D. M. F.

Spectre obtenu par oxydation à l'air de la 2,5-diméthoxyhydroquinone
dans le D. M. F. en présence d'une base

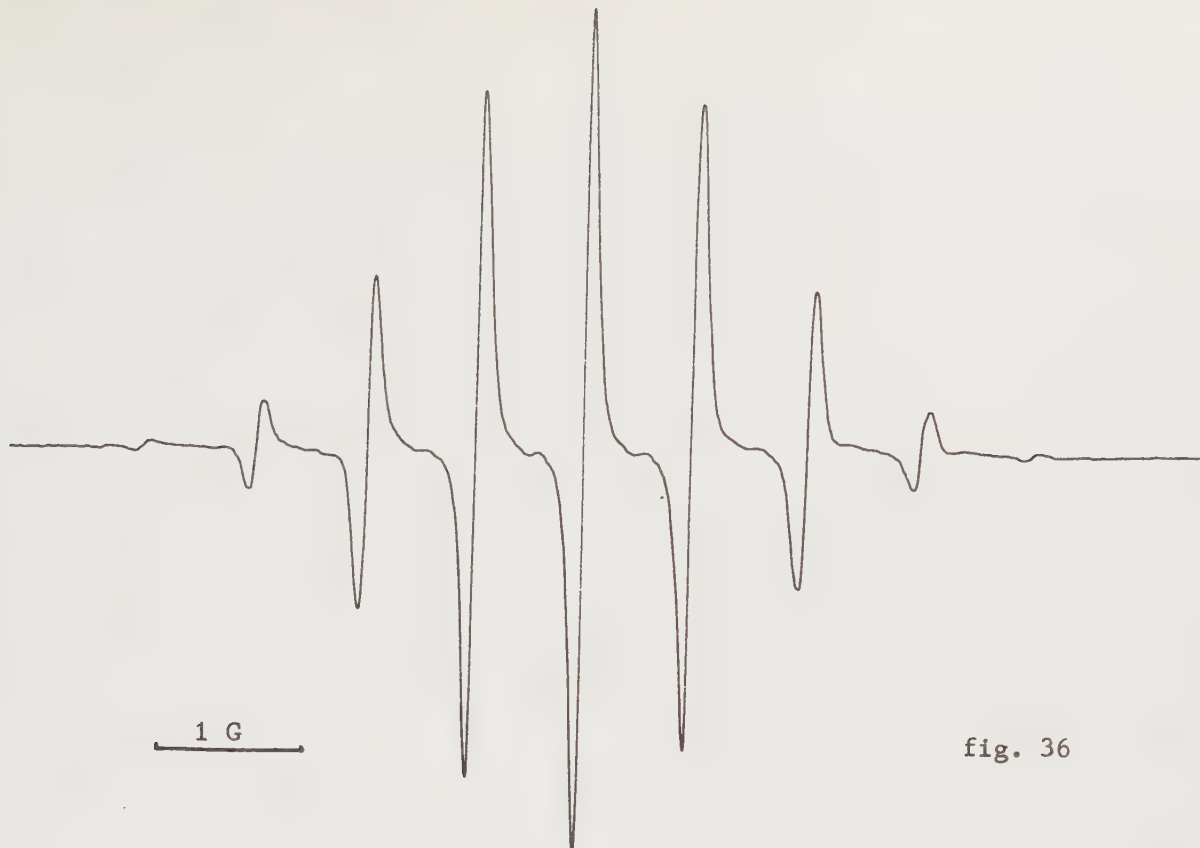


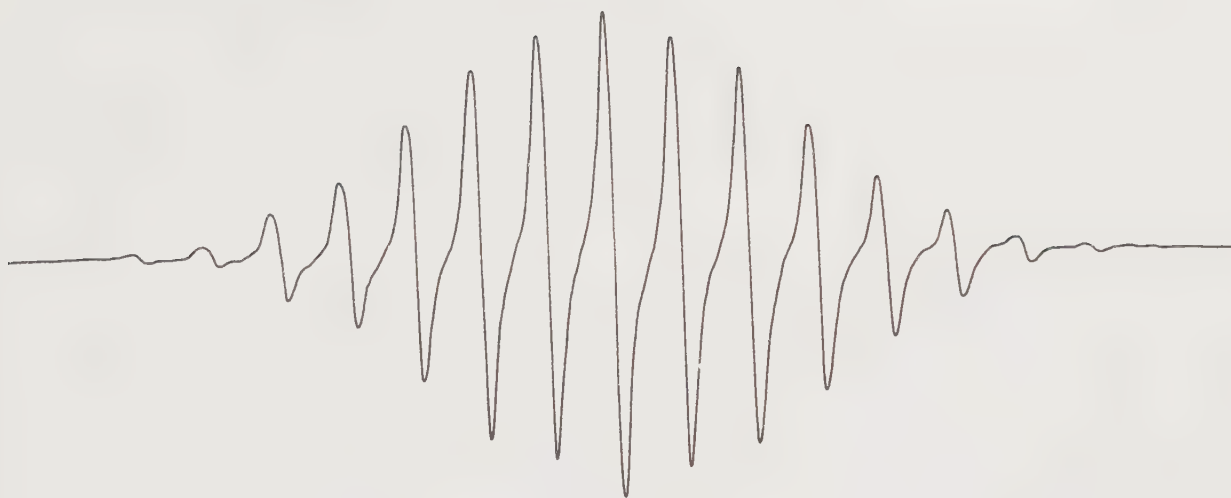
fig. 36



fig. 37

Spectre de l'ion 2,5-diméthoxysemiquinone dans un mélange de solvants protique et aprotique.

Même spectre dans un mélange en proportion différente.



1 G

fig. 38



1 G

fig. 39

IV - DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX :

1°/ Généralités sur l'effet de solvant :

Dans les solvants aprotiques les cations sont fortement solvatés, au moins autant que dans les solvants protiques de constante diélectrique comparable comme l'eau et le méthanol. Les anions par contre sont faiblement solvatés.

La constante diélectrique ainsi que le moment dipolaire ne sont pas des paramètres suffisants pour décrire le comportement d'un solvant aussi bien du point de vue cinétique que statique (26). On ne peut pas relier toutes les propriétés de ces solvants à ces deux grandeurs et de nombreux paramètres semi-empiriques ont été introduits par différents auteurs, qui rendent compte avec plus ou moins de précision des propriétés du solvant considéré.

Il n'est pas nécessaire d'introduire ici tous ces paramètres car comme nous l'avons vu, dans les solvants aprotiques utilisés les valeurs des interactions hyperfines sont rigoureusement identiques. Il en est de même dans tous les solvants protiques. Nous observons par contre une grande différence entre les valeurs mesurées dans l'un ou l'autre type de solvant. Cette différence semble due uniquement au fait que dans les solvants protiques le radical anion est fortement solvato et qu'il l'est faiblement dans les solvants aprotiques. L'alcool méthylique utilisé comme solvant en présence de méthoxyde ou de sel constitue un cas particulier très intéressant sur lequel nous reviendrons.

Dans les solvants protiques le radical anion est fortement solvato par liaison hydrogène, avec les oxygènes quinoniques ; les den-

.../...

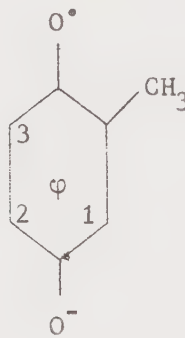
sités électroniques au niveau des carbones du cycle sont modifiées ainsi que les constantes de couplage des protons et des substituants qui leur sont rattachés, constantes proportionnelles aux densités de spin au niveau de ces carbones. On devrait donc s'attendre à observer des variations d'interactions hyperfines sur tous les radicaux libres obtenus à partir de quinones dans ces deux types de solvants.

C'est en fait ce qui se passe pour beaucoup des semiquinones, mais les effets sont souvent très petits par rapport à ceux que nous avons obtenus avec le radical 2,5-diméthoxysemiquinone.

C'est ainsi que Stone et Maki (27) ont mesuré pour la benzo-semiquinone (1) et la tolusemiquinone (2) :



(1)



(2)

.../...

	solvant aprotique	milieu aqueux	écart.
benzosemi-quinone.	$a_H = 2,419 \text{ Gs}$	$a_H = 2,368 \text{ Gs}$	$+ 0,51 \text{ Gs}$
tolusemi-quinone.	$a_{CH_3} = 1,890 \text{ Gs}$	$a_{CH_3} = 2,045 \text{ Gs}$	$- 0,22 \text{ Gs}$
	$a_{1H} = 1,952 \text{ Gs}$	$a_{1H} = 1,764 \text{ Gs}$	$+ 0,188 \text{ Gs}$
	$a_{2H} = 2,440 \text{ Gs}$	$a_{2H} = 2,462 \text{ Gs}$	$- 0,022 \text{ Gs}$
	$a_{3H} = 2,702 \text{ Gs}$	$a_{3H} = 2,537 \text{ Gs}$	$- 0,165 \text{ Gs}$

Ces auteurs ne donnent aucune interprétation de leurs résultats.

2°/ Importance du phénomène dans le cas où les substituants sont des groupements alcoyles :

Pour le radical 2,5-diméthoxysemiquinone les substituants $-OCH_3$ jouent un rôle important dans les écarts des interactions hyperfines mesurées dans les solvants protiques et aprotiques : nous rappelons ces valeurs :

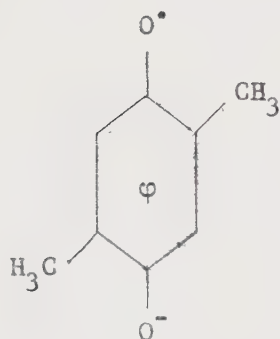
	solvant aprotique	solvant protique	écarts
2,5-diméthoxy-semiquinone	$a_{OCH_3} = a_H = 0,723 \text{ Gs}$	$a_{OCH_3} = 0,997 \text{ Gs}$	$- 0,274 \text{ Gs}$
		$a_H = 0,244 \text{ Gs}$	$+ 0,479 \text{ Gs}$

Afin de voir le rôle particulier du groupement $-OCH_3$ nous avons mesuré la valeur des interactions hyperfines du radical 2,5-

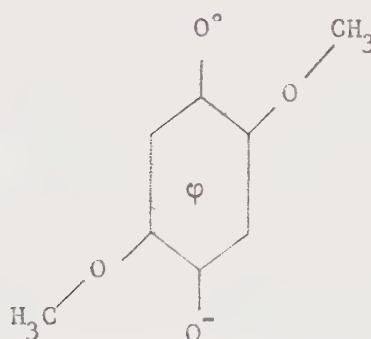
diméthylsemiquinone dans les solvants aprotiques, ces valeurs n'étant connues qu'en milieu aqueux.

a) résultats comparés pour les 2,5-diméthylsemiquinone (1)
et 2,5-diméthoxysemiquinone (2) :

(1)



(2)



Comme on peut le voir figure 40 (solvant protique alcool) et figure 41 (solvant aprotique D.M.F) le spectre est peu modifié lorsqu'on passe d'un type de solvant à l'autre.

Les valeurs des interactions hyperfines mesurées sont les suivantes :

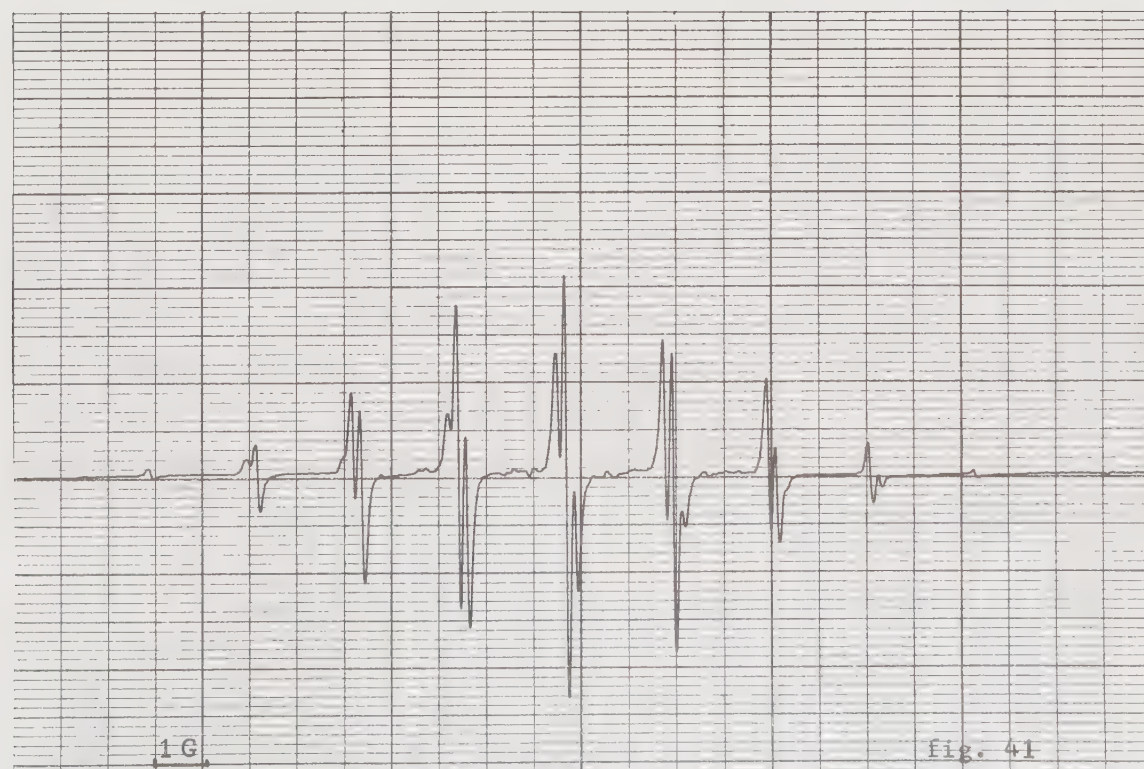
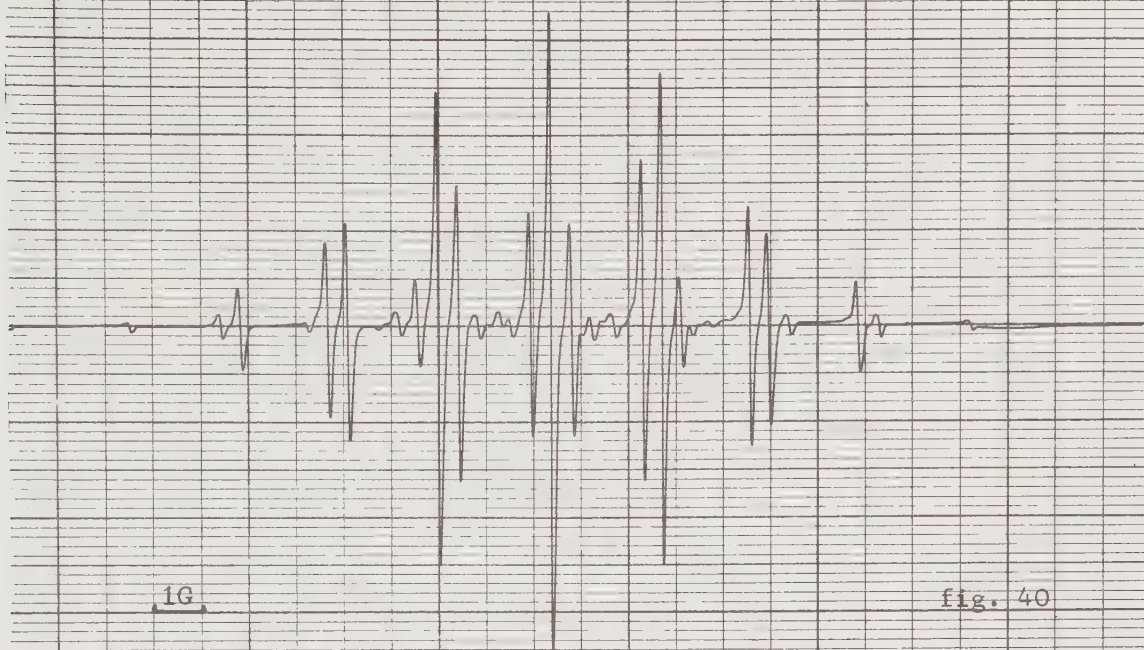
	! solvant aprotique !	! solvant protique !	! écarts !
2,5-diméthyl-semiquinone	! $a_{CH_3} = 2,150 \text{ Gs}$!	! $a_{CH_3} = 2,242 \text{ Gs}$!	! $- 0,092 \text{ Gs}$!
	! $a_H = 1,953 \text{ Gs}$!	! $a_H = 1,800 \text{ Gs}$!	! $+ 0,153 \text{ Gs}$!

.../...

Spectre de l'ion 2,5-diméthylsemiquinone : solvant protique

Même spectre solvant aprotique.

№ 5-A



Les écarts ont le même signe mais sont notablement plus faibles que ceux obtenus avec l'ion 2,5-diméthoxysemiquinone. Les rapports de ces écarts à la valeur de l'interaction hyperfine dans les solvants protiques ont pour valeur :

- 2,5-diméthylsemiquinone :

$$\frac{\Delta a_{\text{CH}_3}}{a_{\text{CH}_3}} = 4,2 \times 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta a_{\text{H}}}{a_{\text{H}}} = 7,8 \times 10^{-2}$$

- 2,5-diméthoxysemiquinone :

$$\frac{\Delta a_{\text{OCH}_3}}{a_{\text{OCH}_3}} = 37,8 \times 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta a_{\text{H}}}{a_{\text{H}}} = 66,2 \times 10^{-2}$$

Ces résultats montrent bien la très grande sensibilité au solvant de l'anion radical 2,5-diméthoxysemiquinone.

Nous avons vu dans le chapitre I de cette 3ème partie à propos de l'électroréduction des quinones que les substituants comme $-\text{CH}_3$ et $-\text{OCH}_3$ repoussent les électrons, abaissent le potentiel d'électroréduction. Nous remarquons que le potentiel d'électroréduction de la 2,5-diméthoxyquinone est un des plus faibles de ceux des quinones substituées. Sa valeur est de 0,47 V alors qu'il est de 0,59 V pour la 2,5-diméthylquinone.

b/ interaction hyperfine de l'électron avec les protons des groupements $-\text{OCH}_3$:

Les résultats expérimentaux montrent qu'il existe un couplage de l'électron non apparié avec les protons des groupements $-\text{OCH}_3$; Matsunaga et Mc Dowell (28) admettent que comme pour les groupements méthyle il y a interaction par hyperconjugaison.

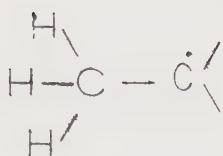
Deux méthodes rendent compte de l'interaction par hyperconjugaison avec les groupements méthyle.

La plus classique est la théorie des orbitales moléculaires ; on peut pour le groupe des trois hydrogène de $-CH_3$ construire une orbitale de groupe , de symétrie analogue à une orbitale π (29) et pouvant recouvrir les orbitales π avoisinantes ; il y a délocalisation de l'électron non apparié jusqu'au niveau des protons des groupements $-CH_3$, mécanisme à transfert de charge. Bershon (30) a calculé ainsi les densités de spin sur les protons méthyle.

Il a trouvé une très bonne concordance entre les constantes de couplage calculées et celles mesurées pour quelques ions semi-quinoniques ayant des substituants méthyle.

Dans la théorie des liaisons de valence de Mc Lachlan (31), l'hyperconjugaison s'associe au modèle suivant. L'électron non apparié du carbone trivalent du cycle se couple avec un électron du groupement méthyle sur lequel apparaît un électron libre sans transfert de charge.

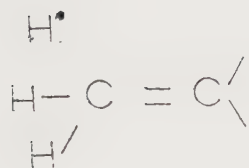
Cet auteur envisage ainsi les structures de résonance suivantes :



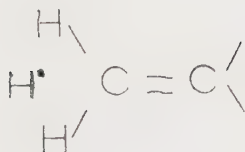
A



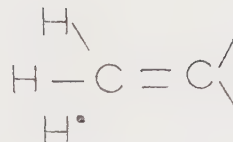
B



C



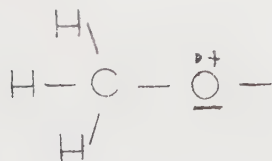
D



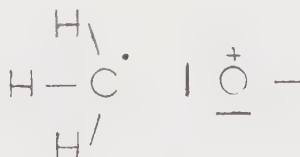
E

Il conclut et vérifie par le calcul que ce mécanisme qu'il appelle "polarisation de spin" peut être au moins aussi important que la délocalisation de l'électron non apparié en ce qui concerne la structure hyperfine due aux protons des groupements $-\text{CH}_3$. Il interprète grâce à cette théorie les spectres de structure hyperfine d'ions radicaliques du type bleu de Wurster, en supposant qu'il y a hyperconjugaison entre les groupes méthyle et les atomes d'azote mais où un calcul analogue ne peut être fait.

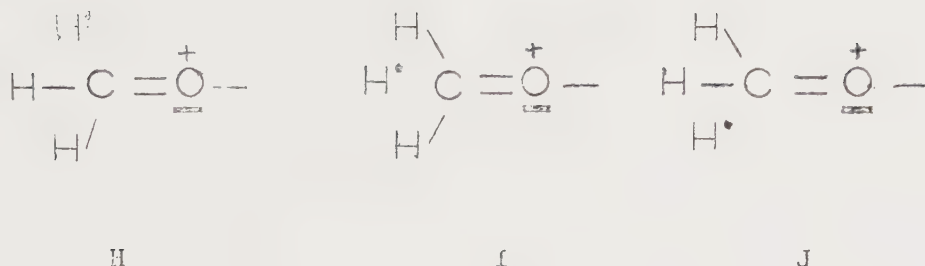
Matsunaga et Mc Dowell admettent que l'application de cette dernière théorie peut être étendue aux groupes méthoxy en considérant des structures de résonance analogues.



F

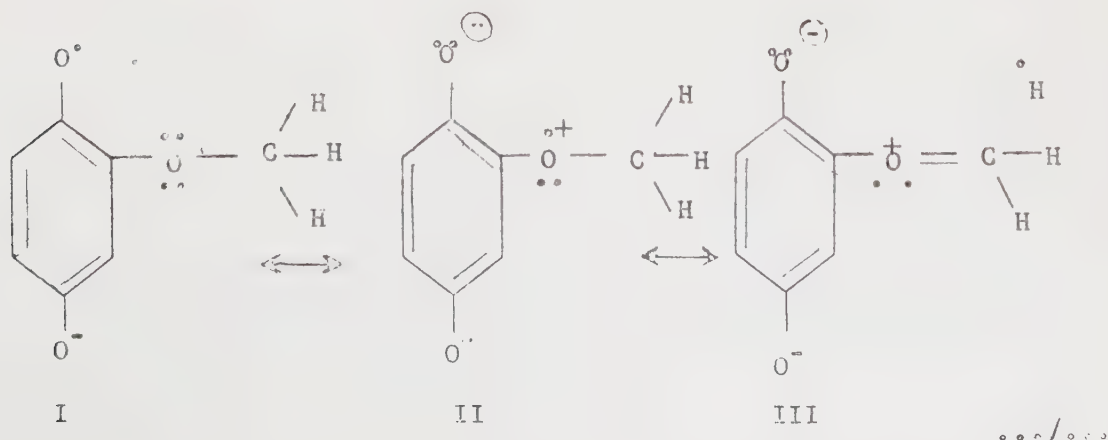


G



Ils admettent que dans le groupe méthoxy l'atome d'oxygène prend la place de l'atome de carbone trigonal lié au groupe méthyle et que par suite la contribution des structures H I J est probablement moins importante que celle des structures C D E, ce qui entraîne un couplage plus faible de l'électron non apparié avec les protons des groupements $-\text{OCH}_3$.

D'après nos résultats expérimentaux, nous pensons que dans les solvants protiques les poids des structures H I J sont plus grands que dans les solvants aprotiques. Ceci s'explique par une plus grande électronégativité des oxygènes quinoniques entraînant un couplage plus important de l'électron non apparié avec le groupement méthoxy. On peut dans ces conditions donner les formes limites suivantes :



La forme III étant la plus probable dans les solvants pratiques où elle se trouve stabilisée par la liaison hydrogène sur l'oxygène quinonique.

3°/ Effet de sel : cas de l'alcool méthylique :

a) résultats dans l'eau :

Si l'on dissout un sel dans un solvant tel que l'eau, les ions modifient le pouvoir donneur ou accepteur de protons de ce solvant.

Deux effets interviennent simultanément qui caractérisent le comportement des espèces en solution :

- la solvation des anions par l'intermédiaire des hydrogènes des molécules d'eau,

- Le solvant est alors moins susceptible d'échanger des liaisons hydrogène avec les autres espèces (anions du soluté) :

- la solvation des cations se fait par l'intermédiaire des groupements de polarité négative de la molécule (dans l'eau par l'oxygène)

Il y a compétition entre l'effet du cation et celui de l'anion ; la solvation du cation entraîne une augmentation du pouvoir donneur du solvant, la solvation de l'anion par liaison hydrogène diminue ce pouvoir donneur. La taille des ions intervient également dans le processus de solvation. A charge égale un petit ion est plus solvatoé qu'un ion plus gros.

On explique ainsi certains effets de sel. En R. P. E., A. Rassat et Mademoiselle Tchoubar (32) ont expliqué de petites variations d'interactions hyperfines sur des radicaux nitroxydes dans l'eau en présence de sels dissous. Comme nous l'avons signalé nous n'avons pas observé de variation d'interactions hyperfines mesurable de l'ion 2,5-diméthoxysemiquinone dans l'eau en fonction de la concentration en sel dissous, par contre dans l'alcool méthylique nous avons observé un effet de sel très important.

b) résultats dans l'alcool méthylique :

Dans les solvants autres que l'eau la taille des ions intervient également dans le processus de dissociation. Les ions de petite taille ont tendance à rester sous forme de paires d'ions ; les distances entre ions de signe opposé étant petites, les forces d'attraction coulombienne sont importantes.

Les résultats obtenus dans l'alcool méthylique sont complexes car nos études ont été faites avec des concentrations en sels ou en méthoxydes très importantes.

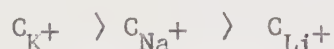
Les derniers travaux publiés actuellement sur les solutions en milieu superalcalin sont ceux de l'équipe Schaal (33), (34), (35), (36). Tant que les concentrations en méthoxyde sont inférieures à 0,1 M, ces auteurs ont constaté que l'alcool méthylique était un solvant peu différent de l'eau au point de vue électrochimique, et ils n'ont observé aucune différence de comportement entre les différents méthoxydes de sodium, potassium, lithium. Nos résultats sont en excellent accord avec ces constatations, puisque dans le cas de solutions diluées en sels ou en méthoxydes les interactions hyperfines dans l'alcool méthylique ont la même valeur que dans l'eau.

Par contre lorsque la concentration en méthoxyde augmente, le comportement des solutions change, ces mêmes auteurs ont constaté que "les solutions se comportent au point de vue thermodynamique et cinétique comme étant plusieurs centaines de fois plus concentrées qu'en réalité". Cette "activité extraordinaire" s'explique par le disparition du solvant libre, les anions $\text{CH}_3 \text{O}^-$ étant solvatés par plusieurs molécules d'alcool (3 au minimum).

Nos résultats sont également ici en bon accord avec ces constatations puisque dans le cas de solutions concentrées nous observons un effet de sel très important.

Lorsque nous analysons la variation des effets observés suivant la nature du cation, nous notons dans nos mesures que l'effet de sel est plus marqué pour le sodium que pour le potassium, et pour le potassium que pour le lithium ; alors que Schall a trouvé qu'à forte concentration le méthoxyde de potassium était plus basique que celui de sodium, lui-même plus basique que celui de lithium.

Si le phénomène que nous observons est bien dû à la solvation du radical anion, plusieurs facteurs entrent en jeu,
- la dissociation en milieu concentré qui se fait dans l'ordre croissant Li - Na - K qui donne une concentration en cation G



- la solvation des cations qui se fait dans l'ordre croissant K - Na - Li.

La taille des ions intervient dans ces deux processus.

Il n'est donc pas possible de préciser l'ordre d'importance des interactions entre les cations et le solvant lors de la comparaison de solutions de concentrations identiques en méthoxyde avec des cations différents.

Pour des solutions de sels de sodium la comparaison des résultats obtenus avec l'acétate, le perchlorate et le méthoxyde est aussi extrêmement difficile, car il peut y avoir une dissociation plus ou moins importante. Il aurait été intéressant avec les sels de comparer les effets relatifs, pour un cation donné, de l'influence de l'anion et inversement. Cette étude n'a pas été possible puisque nous ne pouvons pas mesurer le coefficient de dissociation et que d'autre part, il était difficile de trouver des sels suffisamment solubles à grande concentration.

4°/ Rôle de la température :

Les courbes donnant la variation de l'interaction a_1 en fonction de la température ont été tracées pour des concentrations M/128, M/32, M/8 de la solution alcoolique de méthoxyde de sodium. Pour ces concentrations relativement faibles il est logique d'admettre que le méthoxyde est totalement dissocié. L'effet de température observé paraît donc être lié à la solvation du radical anion.

L'évolution de l'énergie de solvation est très complexe. Daudel (35) en donne les principales composantes :

- a) l'énergie de cavitation e_{SC} liée au trou que produit au sein du solvant la molécule dissoute,
- b) l'énergie d'orientation e_{SO} correspondant aux phénomènes d'orientation partielle des molécules de solvant que provoque en son voisinage la molécule solvatée,
- c) l'énergie d'interaction isotrope e_{SI} correspondant surtout aux forces intermoléculaires à long rayon d'action,
- d) l'énergie d'interaction anisotrope e_{SA} résultant de la formation de liaisons hydrogène en des points bien localisés de la molécule dissoute.

Ces perturbations dépendent de la température, l'agitation thermique agissant sur l'orientation des molécules voisines d'une molécule donnée. L'augmentation de température doit donc donner en moyenne une liberté plus grande à la molécule solvatée ; c'est bien ce que nous constatons puisque la diminution de a_1 traduit une solvation moindre du radical anion.

Nous avons vu, en effet, que a_1 décroît lorsque nous passons d'un solvant protique à un solvant aprotique, dans lequel le radical anion est faiblement solvato.

5°/ Conclusion :

Nous pensons avoir mis en évidence un effet de sel intéressant dans le cas de solutions alcooliques fortement concentrées. A

concentration croissante en sel ou en méthoxyde le milieu devient de moins en moins apte à fournir des liaisons hydrogène à l'anion radical. Ceci semble dû essentiellement à un effet de l'anion du sel ou du méthoxyde.

Nous avons d'autre part, confirmé par nos résultats en R. P. E., le caractère particulier des solutions d'alcool méthylique très concentrées en méthoxyde déjà constaté par Lambert et Schaal.

BIBLIOGRAPHIE DE LA TROISIEME PARTIE :

- (1) - J. Deschamps - Thèse Bordeaux 1956
- (2) - N. W. Taylor - J. Am. Chem. Soc. 48 854 1926
- (3) - L. H. Piette, M. Okamura, G. P. Rabold, R. T. Ogata, R. E. Moore
et J. P. Scheuer - J. Phys. Chem. 71 29 1967
- (4) - K. H. Hausser - Comptes Rendus 9ème Colloque Ampère 1960 p 239
- (5) - G. P. Rabold, R. T. Ogata, M. Okamura et L. H. Piette
Communication privée.
- (6) - Landolt Börnstein Groupe II Vol. 1 Springer Verlag Berlin 1965
Atlas of electron-spin resonance spectra - Academic press
New-York 1967
- (7) - R. Chômet Thèse 3ème cycle Clermont-Ferrand 1965
- (8) - G. Dubosclard Thèse 3ème cycle Clermont-Ferrand 1965
- (9) - F. Barbarin Thèse 3ème cycle Clermont-Ferrand 1967
- (10) - J. P. Imbaud Thèse Clermont-Ferrand 1966
- (11) - B. Venkataraman et G. K. Fraenkel - J. Chem. Soc. 77 2707 1955
- (12) - D. H. Anderson, P. J. Frank et H. S. Gutowsky - J. Chem. Phys.
32 196 1960
- (13) - Ullmann, Loerenthal Annalen der chemie 69 332 1904
- (14) - H. Erdtman, M. Granath et G. Schultz Acta Chemica Scandinavica
8 1442 1954
- (15) - E. W. Stone et A. H. Maki - J. Chem. Phys. 41 284 1964
- (16) - D. C. Reitz, J. K. Hollahan, F. Dravnick et J. E. Wertz - J.
Chem. Phys. 31 1457 1961
- (17) - P. Ackermann, G. Berthet, et H. Robert C. R. Acad. Sc. Paris
260 2174 1965
- (18) - P. Ackermann, G. Berthet et H. Robert C. R. Acad. Sc. Paris
B 261 472 1965
- (19) - E. Knoevenagel et C. Büchel Ber 34 3993 1901
- (20) - Chapmann, Perkin et Robinson - J. Chem. Soc. London 3028 1927
- (21) - W. Will Ber 21 608 1888

- (22) - W. Forbes et P. D. Sullivan - J. Am. Chem. Soc. 88 2862 1966
- (23) - P. Ackermann C. R. Acad. Sc. Paris B 265 635 1967
- (24) - A. J. Parker Quart Rev. 16 163 1962
- (25) - B. Tchoubar Bull. Soc. Chim. 2069 1964
- (26) - F. Madaule Aubry. Bull. soc. Chim. 1456 1966
- (27) - E. W. Stone et A. H. Maki J. Chem. Phys. 36 1944 1962
- (28) - Y. Matsunaga et C. A. Mc Dowell Can. J. chem. 38 1158 1960
- (29) - B. et A. Pullman - Les théories électroniques de la chimie organique Masson 1952
- (30) - R. Bersohm - J. Chem. Phys. 24 1066 1956
- (31) - A. D. Mc. Lachlan - Mol. Phys. 1 234 1958
- (32) - R. Brière, A. Rassat, P. Rey et B. Tchoubar J. Chim. Phys. 1575 1966
- (33) - R. Schaal et G. Lambert J. Chim. Phys. 1764 1962
- (34) - R. Schaal et F. Peure Bull. Soc. Chim. 2638 1963
- (35) - F. Terrier et R. Schaal C. R. Acad. Sc. Paris 263 476 1966
- (36) - F. Terrier C. R. Acad. Sc. Paris 265 1433 1967
- (37) - R. Daudel Théorie quantique de la réactivité chimique Gauthier-Villard Paris 1957

Grâce à une réalisation électronique soignée nous avons pu construire un spectrographe répondant parfaitement à l'objectif que nous nous étions fixé au départ : l'observation de spectres de résonance paramagnétique électronique en haute résolution ; nous avons analysé soigneusement l'ensemble des conditions nécessaires pour améliorer la résolution ; la finesse des spectres enregistrés montre les résultats obtenus dans ce domaine.

Nous nous sommes essentiellement attachés à l'étude de solutions alcooliques des ions semiquinoniques en milieu basique. L'identification des radicaux secondaires qui peuvent apparaître au cours du temps nous a conduit à des développements intéressants sur la structure hyperfine de l'ion radicalique formé lors de l'oxydation de la dihydroquinone.

D'autre part, nous avons montré dans le cas de la 2,5-diméthoxysemiquinone que parler de "constantes de couplage" sans préciser la nature du milieu utilisé n'a aucun sens ; les variations relatives des écarts hyperfins peuvent en effet, atteindre 66% suivant que le solvant est protique ou aprotique. Nous avons donné une interprétation de ce phénomène de solvation et analysé l'effet de sel observé.

Nos résultats ont confirmé le caractère particulier des solutions concentrées de différents méthoxydes alcalins dans l'alcool méthylique. L'examen des spectres de l'ion 2,5-diméthoxysemiquinone montre que ce solvant protique en milieu dilué prend un caractère de plus en plus aprotique lorsque la concentration en méthoxyde augmente.

La résonance paramagnétique électronique apparaît donc comme une méthode d'étude du milieu réactionnel ; son utilisation s'avère particulièrement intéressante dans le cas où le radical dissous est comme l'anion 2,5-diméthoxysemiquinone très sensible au phénomène de solvation. Nous pensons que nos travaux apportent une contribution aux études physicochimiques des effets de solvant.

DEUXIEME THESE

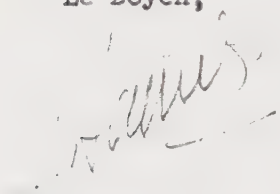
"Utilisation des calculateurs branchés pour le
traitement des signaux"

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

(Décret n° 67-750 du 29 Août 1967)

Clermont-Fd, le 8 Mars 1968

Le Doyen,


J. SAUREL

